

M0037/95B

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Republique Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique
Département: Génie - Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par : F. ZEMMOURI (épouse MEZOURI)
Ingénieur d'état diplômée de l'IAP de Boumerdes.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Thème

Elaboration d'un logiciel permettant le calcul des propriétés physiques des Fractions pétrolières, ne nécessitant que la courbe de distillation TBP.

Soutenue devant le jury composé de : 1995

Mr SEBIH S.	Professeur	Président
Mr Ait Kaci	Professeur	Examineur
Mme DERRICHE R.	Chargée de cours	Examinatrice
Mme SOUABI F.	Chargée de cours	Examinatrice
Mr CHITOUR C.E.	Professeur	rapporteur

ENP, 10, Avenue Hassen Badi, El - Harrach, ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

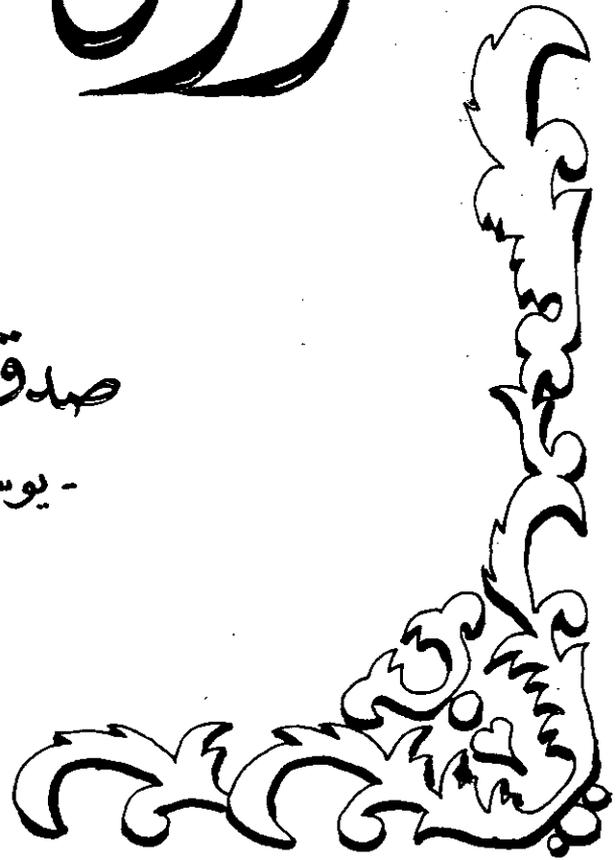
نَرَفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نِّسَاءٍ

وَفَوْقَ كُمْ فِي حُجْرٍ عَالِيَةٍ

مكتبة

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

- يوسف 76 -





REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Valorisation des Energies fossiles, du département de Génie-Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, à qui nous adressons nos sincères remerciements d'avoir dirigé ce travail.

Que mon oncle, Monsieur ZEMMOURI Daoud trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et mon profond respect pour son aide précieuse, sans laquelle ce travail n'aurait pu faire surface.

Nous tenons également à remercier Mr SEBBIH de nous avoir honoré de bien vouloir présider le Jury. Que les membres de Jury: Mr AIT-KACI, Mme DERRICHE et Mme SOUABI trouvent ici l'expression de nos vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de faire partie de notre Jury.

Je tiens également à adresser mes profonds remerciements à toute ma famille pour son soutien moral et physique, sans oublier toutes mes amies.

F. ZEMMOURI

ملخص:

يتلخص موضوع بحثنا في انجاز مجموعة برامج آلية لحساب الخصائص الفيزيائية للكسور البترولية معتمدين أساسا على علاقات تجريبية. هذه البرامج تمكن أيضا من حساب الخصائص الديناميكية الحرارية انطلاقا من قانون الحالات المكافئة ومعادلة الحالات (SRK) المعطيات التجريبية الأساسية هي القيمة المتوسطة لدرجة حرارة التبخر والكثافة النوعية. هذه البرامج تمكن كذلك من حساب التوازن غاز سائل للكسور البترولية ذوات المجال الضيق لدرجة حرارة التبخر. هذه البرامج التي لا تحتاج سوى الى منحنى التقطير TBP تسمح بتجنب التجارب المخبرية الغير متوفرة دوماً بالإضافة الى صعوبة بعضها من الناحية التقنية والمادية.



Résumé :

Un logiciel de calcul des propriétés physiques des fractions pétrolières a été proposé. Il est basé essentiellement sur des corrélations empiriques. Ce logiciel permet aussi le calcul des propriétés thermodynamiques à partir de la loi des états correspondants ainsi que l'équation d'état de Soave-redlich-Kwong (SRK).

Les données expérimentales sont, principalement la Température T_{mav} et la Specific gravity S_g (60/60° F)

Ce logiciel permet aussi de prévoir l'équilibre liquide-vapeur des fractions ayant un domaine de température d'ébullition assez faible.

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

Abstract :

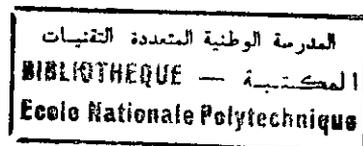
A software able to calculate physical properties of petroleum fractions has been developed. It is essentially based on empirical correlations. this software evaluates, also thermodynamic properties throughout corresponding states -law and SRK equation of state.

Experimental data are: mean average boiling and specific gravity 60/60° F .

This software also predicts fluid-phase equilibria for narrow boiling point petroleum fractions.

This software, wich needs only TBP distillation, avoids experimental manipulations which are not usually available, expensive, and difficult to carry in effect.

SOMMAIRE:



I - INTRODUCTION.....	1
II - Pétrole brut et fractions pétrolières.....	3
III- Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.....	4
IV- Présentation du logiciel.....	6
V - PREMIERE PARTIE: Détermination des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières à partir de corrélations.	
1 - Introduction.....	6
2 - Propriétés d'entrée.	
2-1- Température moyenne d'ébullition.....	8
A- Partie théorique.	
2-1-1- Définition.....	8
2-1-2- Distillation.....	9
2-1-3- Méthodes d'estimation de la température d'ébullition.....	11
B- Partie calcul.....	13
2-2- La densité.....	13
A- Partie théorique.	
2-2-1- Définition.....	13
2-2-2- Détermination expérimentale.....	15
2-2-3- Estimation de densité à partir de corrélations empiriques.....	16
2-2-4- Variation de la densité en fonction de la température.....	21
B- Partie calcul.....	23
3- La composition.....	24
A- Partie théorique.	
3-1- Introduction.....	24
3-2- Méthodes de mesure de la composition des fractions pétrolières.....	25
3-3- Méthodes d'estimation de la composition des fractions pétrolières.....	27

B- Partie calcul-----	32
4- PROPRIETES PRINCIPALES.	
4-1- L'indice de réfraction-----	36
A- Partie théorique.	
4-1-1- Définition-----	36
4-1-2- Détermination expérimentale-----	37
4-1-3- Méthodes d'estimation de l'indice de réfraction-----	37
B- Partie calcul-----	39
4-2- La masse molaire-----	42
A- Partie théorique.	
4-2-1- Définition-----	42
4-2-2- Détermination expérimentale-----	42
4-2-3- Méthodes d'estimation de la masse molaire-----	42
B- Partie calcul-----	45
4-3- La viscosité-----	51
A- Partie théorique.	
4-3-1- Définition-----	51
4-3-2- Détermination expérimentale-----	51
4-3-3- Méthodes d'estimation de la viscosité-----	52
B- Partie calcul-----	58
4-4- Le volume molaire-----	62
A- Partie théorique.	
4-4-1- Définition-----	62
4-4-2- Le volume molaire des gaz-----	62
4-4-3- Méthodes d'estimation du volume molaire des hydrocarbures liquides-----	62
B- Partie calcul-----	64
4-5- La tension superficielle-----	67
A- Partie théorique.	
4-5-1- Définition-----	67
4-5-2- Méthodes de mesure de la tension superficielle-----	67

4-5-3- Méthodes d'estimation de la tension superficielle-----	67
B- Partie calcul-----	70
5- PROPRIETES SPECIFIQUES.	
A- Partie théorique.	
5-1- Introduction-----	73
5-2- Le facteur de caractérisation Kuop-----	73
5-3- Indice de corrélation-----	74
5-4- Réfraction molaire-----	74
5-5- Refractivity intercept-----	75
5-6- Rapport C/H-----	76
5-7- La VGC-----	76
5-8- La VGF-----	77
5-9- Le point d'aniline-----	77
5-10- Le point d'éclair-----	78
5-11- L'indice diesel-----	79
5-12- Le point d'écoulement-----	79
B- Partie calcul-----	80
6- PROPRIETES CRITIQUES.	
A- Partie théorique.	
6-1- Introduction-----	82
6-2- Fondement thermodynamique-----	82
6-3- Mesures expérimentales des propriétés critiques-----	83
6-4- Méthodes d'estimation des propriétés critiques-----	83
B- Partie calcul-----	92
7- PROPRIETES THERMIQUES.	
7-1- Tension de vapeur-----	101
A- Partie théorique.	
7-1-1- Définition-----	101
7-1-2- La tension de vapeur Reid-----	101
7-1-3- Abaques de Cox (Cox-Charts)-----	102
7-1-4- Méthodes d'estimation de la tension de vapeur-----	102

B- Partie calcul-----	106
7-2- L'enthalpie-----	107
7-2-1- Définition-----	107
7-2-2- Enthalpie des hydrocarbures purs-----	107
7-2-3- Enthalpie des mélanges d'hydrocarbures-----	107
7-2-4- Enthalpie des fractions pétrolières-----	108
7-3- La chaleur de vaporisation-----	108
A- Partie théorique.	
7-3-1- Définition-Fondement thermodynamique-----	108
7-3-2- Calcul de l'enthalpie de vaporisation des corps purs-----	109
7-3-3- Calcul de l'enthalpie de vaporisation pour des mélanges d'hydrocarbures-----	110
7-3-4- Estimation de l'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières-----	110
7-3-5- Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température-----	111
B- Partie calcul-----	111
7-4- Chaleur spécifique-----	114
A- Partie théorique.	
7-4-1- Définition-----	114
7-4-2- Chaleurs spécifiques des corps purs gazeux et de leurs mélanges-----	114
7-4-3- Chaleur spécifique des liquides et de leurs mélanges-----	115
7-4-4- Corrélations donnant la chaleur spécifique des fractions pétrolières-----	115
7-5- La conductivité thermique-----	117
7-5-1- Définition-----	117
7-5-2- Estimation de la conductivité thermique des corps purs liquides-----	117
B- Partie calcul-----	118
VI-DEUXIEME PARTIE: Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état.	
A- Partie théorique.	
1-Introduction-----	121
2- Equation d'état des gaz parfaits-----	122
3- Equation d'état de Van-Der-Waals-----	122
4- Corrélation à trois paramètres-----	124

5- Les équations d'état-----	126
5-1- Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong-----	127
6- Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état:	
Propriétés d'excès-----	127
6-1-L'enthalpie-----	128
6-2-L'entropie-----	129
6-3- Coefficient de fugacité-----	130
7- Equilibre liquide-vapeur-----	131
B- Partie calcul-----	132
CONCLUSION.	
ANNEXES.	
NOTATION.	
BIBLIOGRAPHIE.	

I- INTRODUCTION

Il y a certainement beaucoup plus de cinquante siècles que le pétrole est connu dans le monde; certains gisements du moyen orient étaient presque à fleur de sol, et dégagèrent en abondance et en permanence des gaz inflammables bien faits pour les signaler (feux éternels).

D'après l'ancien testament, c'est avec l'asphalte que la mère de MOÏSE enduisit le berceau de son fils avant de le livrer aux flots du NIL, et que NOË calfeutra son arche. L'asphalte fut également utilisé par les anciens Egyptiens pour la conservation de leurs momies, dont le nom tire son origine du mot Iranien "mum" qui signifie bitume.

Les savants de l'Islam appelaient le pétrole naphte noir. D'excellentes descriptions des procédés de distillation sont données dans "Kitab Sir Asrar" le livre du secret des secrets, d'El-Razi, probablement écrit au deuxième siècle de l'Hégire. Les champs de Bakou (Azerbaïdjan) furent assez tôt exploités par les musulmans. Dans le même temps, la production de pétrole, certes archaïque, était signalée dans le Sinai et en Perse; c'était aussi l'époque où les rues de Bagdad étaient illuminées par un éclairage (lampe de pétrole), alors que les capitales européennes actuelles n'étaient que de gros bourgs....

La maîtrise des musulmans de l'art de la distillation les conduisit à développer dans le domaine de l'art de la guerre, des techniques de plus en plus puissantes, ce qui permit à Salah-Eddine-El-Ayoubi de prendre Acres.

Après la décadence de la civilisation Musulmane, l'Europe découvre le pétrole, mais n'en fait qu'un usage très limité. Il a fallu attendre 1859 pour qu'aux Etats Unis (à Titusville en Pensylvanie), un génial aventurier fore un puits à 31 mètres; c'était la première exploitation industrielle de l'ère moderne.

Depuis, le pétrole n'a cessé d'occuper le devant de la scène détronant rapidement le charbon, moteur de la première révolution industrielle; il règne pratiquement en maître depuis le début du siècle (les premières voitures apparaissent en 1895).

La distillation du pétrole est devenue de plus en plus technique, et la connaissance ultime du pétrole est de plus en plus demandée. L'analyse des fractions pétrolières permet d'évaluer les possibilités d'un pétrole brut, en différents produits (gaz, essence, kérozène, gasoil, fuel...), et les rendements que l'on peut espérer atteindre.

Différentes techniques sont mises en oeuvre pour atteindre les propriétés, on utilise des méthodes spécifiques appelées normes d'analyse et des méthodes physico-chimiques élaborées, telles que la CPG, la HPLC, la RMN, et le couplage GC/MS. Toutes ces techniques sont, pour certaines difficiles à mettre en oeuvre, longues, coûteuses et certaines fois indisponibles.

Le but de ce travail est de proposer une méthode (élaborer un logiciel), qui partant simplement d'une distillation parfaite dite TBP (True Boiling Point), de pouvoir reconstituer avec autant de précision possible, la propriété désirée, et ceci sur la base de l'utilisation de diverses corrélations. L'étude comportera plusieurs parties où l'on étudiera successivement les propriétés sur la base de la connaissance de deux paramètres de la distillation: la température et la densité. Par la suite, nous cernerons mieux les valeurs en y ajoutant la composition.

Pour chaque propriété (une vingtaine), différentes corrélations sont considérées et nous apprécierons celle qui donne le plus faible écart avec l'expérience, quand elle est disponible ou la plus admise.

Une dernière partie est une tentative de reconstituer des propriétés par l'utilisation d'équations d'état et de la loi des états correspondants. Nous verrons que les résultats sont moins bons que ceux donnés par les corrélations.

En définitive, ce logiciel permet en l'espace de pratiquement une heure et sur la seule base de la connaissance de la courbe TBP, d'aboutir aux valeurs d'une vingtaine de propriétés physiques, nécessaires à une mise en oeuvre du pétrole brut.

II. Pétrole brut et fractions pétrolières

L'humanité a connu le pétrole depuis des siècles. Dès la plus haute antiquité, il semble que NOE calfeutra son arche avec du bitume. Le pétrole a été utilisé comme projectile incendiaire par les Byzantins et les Babylones; le pétrole a aussi été utilisé comme remède contre les maladies cutanées, par les habitants proches des nappes de pétrole, surtout du moyen Orient, et comme combustible et pour l'éclairage.

Le pétrole existe dans le sous-sol de la terre sous forme d'accumulations, appelées gisements, dont le volume peut varier entre quelques millimètres cubes et plusieurs milliards de mètres cubes.

La recherche pétrolière, dite **exploration**, vise à détecter d'abord la présence de gisements et ensuite d'estimer les réserves contenues dans les gisements, d'abord en délimitant le champ, ensuite en déterminant la hauteur des couches et leur saturation en pétrole et en gaz, et enfin en élaborant les consignes de la mise en exploitation. Après cette étape d'exploration, c'est l'extraction du pétrole qui se fait par une technique appelée **Forage**.

C'est au cours du dix-huitième (18^e) siècle que le pétrole acquiert une valeur industrielle, et que les premières raffineries virent le jour. Trois types de produits sont fabriqués dans une raffinerie:

-Produits finis, livrés directement à la consommation comme c'est le cas pour les essences et les gasoils.

-Produits semi-finis, qui subiront quelques rectifications pour parfaire la qualité; c'est le cas des coupes lubrifiantes pour la fabrication des huiles.

-Produits intermédiaires ou semi-produits, comme c'est le cas pour les produits de base de l'industrie pétrochimique.

Pour vérifier rapidement que le réglage des unités de production est correct, chaque raffinerie possède un laboratoire de contrôle. Le contrôle se fait aussi pour s'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes.

L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés. Ce sont des essais très simples et n'exigent qu'une spécialisation peu poussée de l'opérateur.

Les contrôles sont très fréquents. Cette routine de laboratoire a pu bénéficier des progrès récents de l'électronique. Certaines raffineries sont équipées de stations de contrôle-robots qui font automatiquement les prélèvements et les analyses, enregistrent les résultats sur les feuilles de

contrôle et corrigent, s'il le faut, le réglage des unités.[1]

Selon la théorie organique, le pétrole tire son origine des restes organiques, essentiellement d'organismes végétaux et animaux peuplant l'eau (plancton) ou le fond des mers.

Ce sont les bactéries qui ont joués le rôle de transformeurs et d'accumulateurs de cette matière.[2]

Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont constitués principalement d'hydrocarbures qui sont une combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'hydrogène monovalent. Ils contiennent également du soufre, sous forme de mercaptans, hydrogène sulfuré, disulfures, polysulfures, de l'oxygène essentiellement sous forme d'acides et d'azote.[1]

Les composés sulfurés sont les plus gênants par suite de leur corrosité, leur action d'empoisonnement des catalyseurs et leur mauvaise odeur. Nous trouvons aussi dans le pétrole les composés organo-métalliques à base de Fer, Nickel, Vanadium, etc..., les sédiments et l'eau salée; celle-ci provient principalement du gisement.[1]

Parmi les familles chimiques présentes dans le pétrole et les fractions pétrolières, nous distinguons principalement:

- * Les alcanes, encore appelés hydrocarbures paraffiniques.
- * Les alcènes, appelés olé fines.
- * Les hydrocarbures cycliques, dans lesquels nous distinguons la famille des hydrocarbures cycliques saturés dits naphthènes, et la famille des hydrocarbures cycliques non saturés dans laquelle nous trouvons les aromatiques.
- * Les hydrocarbures mixtes qui sont une combinaison de tous les autres hydrocarbures cités précédemment et qui sont les plus abondants dans le pétrole brut.

III. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Les propriétés physiques et chimiques sont des caractéristiques qui pré-déterminent l'orientation de la transformation d'un pétrole et qui décident essentiellement de la qualité des produits finis. Le choix de la transformation optimale d'un pétrole donné peut-être guidé, dans une certaine mesure, par la classification des pétroles reflétant leur nature chimique.[2]

En général, la matière première traitée par l'ingénieur se trouve sous trois formes:

- * Les hydrocarbures purs, dont les principales propriétés physico-chimiques sont données dans

des tables ou représentées sur des courbes.

* Les fractions pétrolières qui sont complexes. Les seules propriétés qui peuvent être facilement estimées sont, en général, la densité et la température moyenne d'ébullition obtenues à partir d'une distillation ASTM. Ces deux propriétés permettent à l'aide du facteur de caractérisation Kuop de se faire une idée sur la composition de la fraction. Une règle générale permet de trouver une équivalence entre la fraction et un hydrocarbure pur fictif et d'en déduire les propriétés, en général par des corrélations empiriques.[1]

* Mélanges d'hydrocarbures ou de fractions pétrolières: dans ce cas, la connaissance des lois d'additivité des diverses propriétés en mélange est indispensable. Certaines propriétés se pondèrent tels que la masse molaire et la densité; d'autres ne peuvent l'être et font appel à des corrélations.

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures et de leurs dérivés. Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, il est procédé à une série d'analyses. Le laboratoire procède d'abord aux essais classiques de mesure de la densité, de la viscosité à différentes températures, du point de congélation et des teneurs en soufre, eau et sédiments.[1] Ensuite, le brut est distillé pour séparer les différentes fractions. Les fractions obtenues subissent aussi des analyses pour déterminer leurs propriétés physiques.

Ces analyses, qu'elles soient pour le pétrole brut ou pour les fractions pétrolières sont indispensables pour le raffineur pour prévoir les unités à utiliser pour traiter ce nouveau brut.

Le but du présent travail consiste à minimiser ces analyses au laboratoire en réalisant un logiciel de calcul des propriétés physiques du pétrole brut et des fractions pétrolières à partir d'un nombre minimal de données obtenues facilement par analyse au laboratoire: La densité et la température moyenne d'ébullition; ce programme permet au raffineur une estimation rapide des différentes propriétés du brut analysé ou des fractions pétrolières. Le calcul des propriétés physiques par ce logiciel lui permet une évaluation rapide de la capacité de ses unités de production, notamment par l'étude de l'optimisation de la mise en oeuvre.

IV. PRESENTATION DU LOGICIEL.

Notre logiciel est un ensemble de programmes permettant le calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges et des fractions pétrolières, connaissant ou non, la composition, à partir de deux données expérimentales: la specific gravity ($Sg_{60/60^\circ F}$) et température moyenne pondérée (T_{mav}), obtenue à partir d'une distillation TBP.

Il est écrit en Fortran V sur un PC IBM-compatible. Ce logiciel est constitué de quatre principaux programmes:

1°/- Un programme appelé **PROPRI** pour le calcul des différentes propriétés physiques à partir de la température moyenne pondérée (T_{mav}) et de la specific gravity ($Sg_{60/60^\circ F}$) comme données expérimentales. **PROPRI** permet aussi l'estimation de la composition à partir de corrélations empiriques.

2°/- Un programme appelé **PROPR2** qui permet l'estimation des différentes propriétés physiques à partir de corrélations empiriques (en utilisant la loi d'additivité, pour la plupart des propriétés), connaissant la composition en chaque famille d'hydrocarbure (paraffine, naphène, aromatique) du composé considéré ainsi que la température moyenne pondérée (T_{mav}).

3°/- Les programmes **PROPR3** et **PROPR4** permettent l'estimation des propriétés thermodynamiques d'un corps quelconque connaissant sa T_{mav} , sa Sg ainsi que sa composition (quand il s'agit de mélange ou de fraction pétrolière).

Chacun de ces programmes est un ensemble de subroutines de calcul des propriétés à partir de corrélations (**PROPRI** et 2) et d'équations d'état et de méthodes numériques de résolution des équations de différents types (**PROPR3** et 4).

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

PREMIERE

PARTIE

V. PREMIERE PARTIE: Détermination des propriétés du pétrole brut et des fractions pétrolières à partir de corrélations.

1. INTRODUCTION.

Cette partie consiste en la détermination des propriétés physiques du pétrole brut et des fractions pétrolières à partir de corrélations empiriques, en prenant comme propriétés de base des propriétés facilement accessibles expérimentalement. Ces propriétés choisies sont: la densité (specific gravity: $S_{g60/60^\circ F}$) et la température moyenne pondérée (Temperature mean average: T_{mav}), déterminée par une distillation TBP.

L'organigramme ci-dessous illustre l'architecture globale du logiciel.

Les corrélations utilisées dans nos programmes sont celles qui présentent une meilleure estimation de la valeur de la propriété et par là même, donnent une assez faible erreur.

Notre travail sera présenté comme suit:

Pour chaque propriété, en commençant par les propriétés d'entrée du programme, nous donnons:

- Une partie théorique comprenant essentiellement la définition de la propriété, son fondement thermodynamique, s'il existe, et les méthodes de mesure expérimentales (essais normalisés).
- Les corrélations permettant d'estimer cette propriété pour les trois catégories: hydrocarbures purs, mélanges et fractions pétrolières.
- Enfin, une partie calcul citant les corrélations utilisées dans notre programme en donnant des exemples de calcul pour les trois formes d'hydrocarbures.

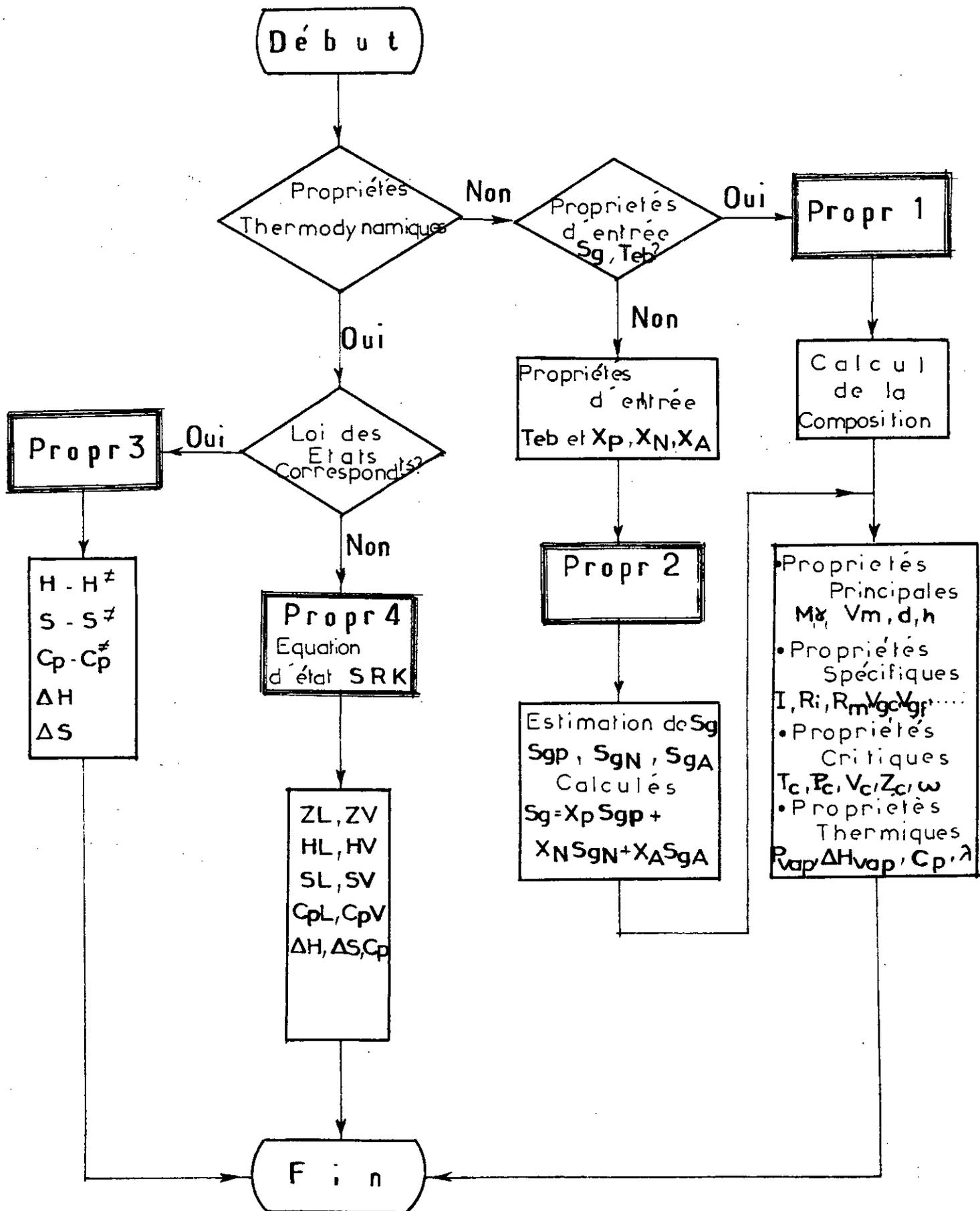
Nous tenons à remarquer, également que les Tableaux cités dans la partie théorique sont tous donnés en annexe 1.

****Choix des paramètres d'entrée:**

Dans un premier temps, nous nous sommes proposé l'estimation des propriétés à partir de deux et ensuite trois propriétés d'entrée au choix, à savoir:

- * A partir de la température d'ébullition (T_{eb}) et la specific gravity (S_g).
- * A partir de l'indice de réfraction (n) et la specific gravity (S_g).
- * A partir des trois propriétés ensemble: T_{eb} , S_g , n .

Cette étape a été faite dans le but de déterminer la meilleure méthode d'estimation des propriétés



du pétrole brut et des fractions pétrolières avec le minimum de données possibles. Ceci en déterminant:

- L'efficacité d'estimation de n à partir de Sg et Teb comme données.
- L'efficacité d'estimation de Teb à partir de Sg et n comme données.
- La méthode la plus efficace des deux précédentes, comparée à celle permettant l'estimation des propriétés à partir des trois données: Teb, Sg, n.

La méthode utilisée pour l'estimation de la température d'ébullition Teb à partir de n et Sg est celle faisant intervenir le facteur de caractérisation de HUANG "I":

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

Les équations utilisées sont celles données par RIAZI-DAUBERT:[3]

**Pour M = 70-300 et Teb = 80-650°F:

$$I = 0,02266 \cdot \exp(3,905 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb} + 2,468 \cdot \text{Sg} - 5,704 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb} \cdot \text{Sg}) \cdot (\text{Teb})^{5,771 \cdot 10^{-2}} \cdot (\text{Sg})^{-0,77} \quad (2)$$

**Pour M = 300-600 et Teb = 650-1000°F:

$$I = 2,341 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(6,464 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb} + 5,144 \cdot \text{Sg} - 3,289 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb} \cdot \text{Sg}) \cdot (\text{Teb})^{-0,407} \cdot (\text{Sg})^{-3,333} \quad (3)$$

Le calcul de Teb est fait en utilisant la méthode numérique de résolution de WEIGSTEIN.[4]
L'estimation de la Teb à partir de la specific gravity "Sg" et l'indice de réfraction "n" comme paramètres expérimentaux, faite pour des fractions pétrolières issues du pétrole brut algérien HRS162 donne les résultats suivants:

Fraction pétrolière n°	Sg (60/60°F)	n _D ²⁰	Teb exp. (°C)	Teb calc. (°C)	% erreur
1	0,6250	1,3553	36,40	47,88	31,5
6	0,6990	1,3958	70,00	188,20	168,9
13	0,7232	1,4082	98,37	232,78	136,6
18	0,7297	1,4116	118,39	249,30	110,6
45	0,8064	1,4508	245,00	210,79	-14,0

Teb exp.: Température moyenne pondérée expérimentale (Distillation TBP).

Teb calc.: Température moyenne pondérée calculée à partir de la corrélation de RIAZI-
DAUBERT.

$$\% \text{erreur} = 100 \times (\text{Teb calc.} - \text{Teb exp.}) / \text{Teb exp.}$$

Nous remarquons que les écarts sont très élevés, surtout pour les fractions moyennes. Les équations, introduites dans des corrélations d'estimation des autres propriétés induiront donc des erreurs beaucoup plus élevées. Nous jugeons alors, que la température d'ébullition doit être déterminée expérimentalement. L'indice de réfraction et la densité sont donc deux propriétés facilement accessibles expérimentalement, nécessaires pour l'estimation des propriétés physiques, mais pas suffisantes.

La première méthode comparée à la troisième donne pratiquement les mêmes résultats, puisque l'estimation de l'indice de réfraction "n" à partir de la température d'ébullition et la specific gravity donne des erreurs très faibles. Nous avons donc opté pour deux propriétés d'entrées: la température d'ébullition (ou la température moyenne pondérée dans le cas des fractions pétrolières) et la specific gravity.

2. Propriétés d'entrée:

Ce sont les propriétés qui sont généralement les plus facilement accessibles expérimentalement. Elles constituent une base de données pour le calcul de toutes les autres propriétés. Dans notre programme notre choix est porté sur la specific gravity et la température d'ébullition.

2.1. Température moyenne d'ébullition:

A- Partie théorique.

2.1.1. Définition.

L'ébullition est une vaporisation rapide d'un liquide. elle se produit au sein même du liquide, à une température bien déterminée, appelée température d'ébullition, sous une pression constante. La température d'ébullition d'un corps pur reste constante pendant toute la durée de l'ébullition (à pression constante). Contrairement au corps pur, la température d'ébullition d'un mélange n'a pas de signification. On parle plutôt de température moyenne d'ébullition. Elle est déterminée

(quand l'intervalle est étroit) par le point 50% dans les courbes TBP ou ASTM. Suivant les différents pourcentages, trois températures moyennes d'ébullition sont obtenues: volumique, pondérale et molaire. La valeur moyenne pondérée de ces trois valeurs représente la température moyenne pondérée "T_{nav}" (mean average boiling point). Elle est généralement obtenue par des abaques (Figure 1). La connaissance des abaques obtenus lors d'une distillation est donc nécessaires.

2.1.2. La distillation.

La distillation consiste à faire passer un mélange liquide en phase vapeur de façon à séparer les divers constituants. S'il s'agit de séparer un liquide des différents composés solides en solution, on opère une distillation simple. Si le mélange contient plusieurs corps liquides que l'on désire séparer, nous procédons à une distillation fractionnée ou rectification. La vapeur sortant du bouilleur traverse de haut en bas une colonne à plateaux. Les produits lourds se rassemblent vers le bas; les produits légers se trouvent sur les plateaux supérieurs. C'est ainsi que l'on effectue la distillation du pétrole.

Pour faciliter l'analyse des pétroles et des produits de leur transformation, nous avons recours aux diverses méthodes de la distillation.

2.1.2.1. La distillation TBP (True Boiling Point).

Si la distillation est faite dans un appareillage représentant un nombre important d'étages, c.à.d. un appareillage à très bonne sélectivité, équivalent à la succession d'un très grand nombre de distillations simples élémentaires, nous obtenons, en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite TBP.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux; la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange.

Si le mélange est très complexe (Pétrole brut), la succession de paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux avec des points d'ébullition voisins, et la courbe est en fait une courbe continue.

Les différents types de températures moyennes d'ébullition sont déterminées à partir de la courbe

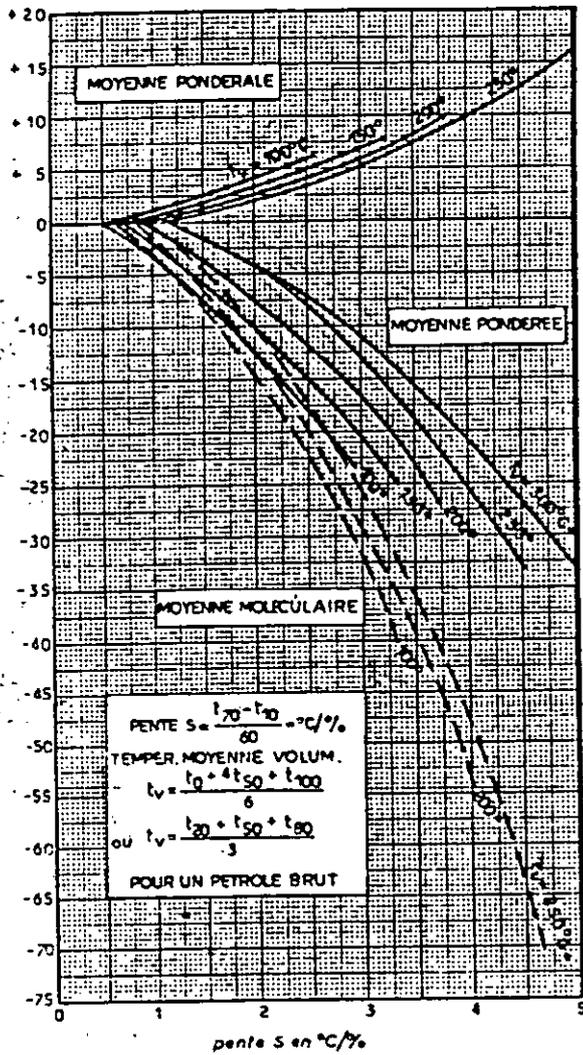


FIGURE 1:

Détermination des températures moyennes d'ébullition à partir de la TBP.[1]

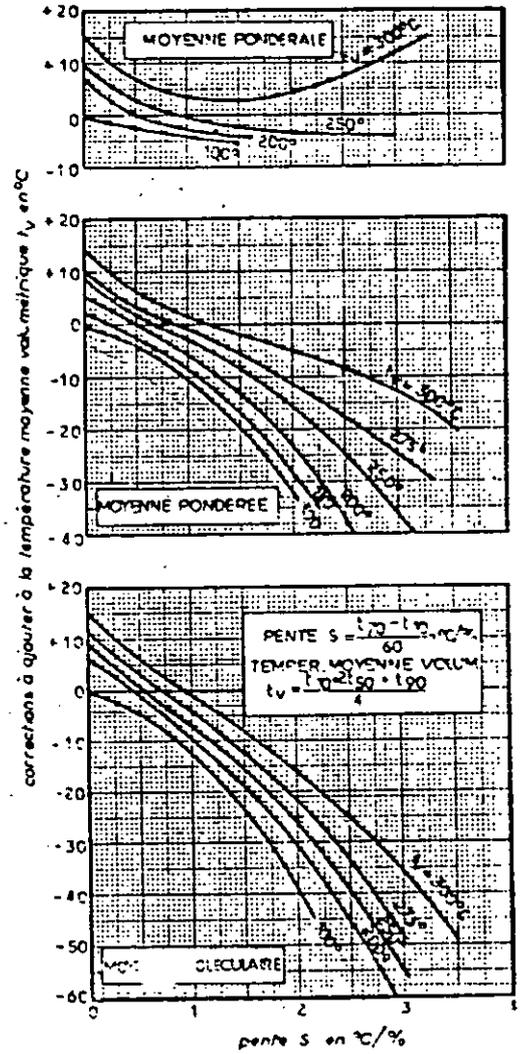


FIGURE 2:

Détermination des températures moyennes d'ébullition à partir de l'ASTM.[1]

de distillation TBP (Figure 1).

2.1.2.2. La distillation ASTM (American Society for Testing Materials).

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement du pétrole ou de la coupe durant la TBP; son mode d'utilisation est simple. Les distillations ASTM sont surtout utilisées pour fournir les spécifications de distillation de produits pétroliers. De plus, leur principal avantage est le temps court qu'elles nécessitent. L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 à 200 cm³ de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée à pression atmosphérique. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée. Lorsque la première goutte de condensat apparaît à la sortie du tube, on note la température du ballon: c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20, ..., 90 et 95% du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, la température décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. La courbe de la température en fonction du pourcentage distillé est appelée: courbe de distillation ASTM. Les différentes températures moyennes d'ébullition peuvent aussi être déterminées par la distillation ASTM (Figure 2).

2.1.2.3. La distillation Flash.

La distillation flash est un procédé dans lequel un mélange est séparé en deux phases: liquide et vapeur existant en équilibre; c'est un procédé réversible.

L'installation d'une distillation flash fonctionne à une vitesse constante et assez lente pour permettre l'équilibre en tout moment. L'énergie calorifique fournie à la charge est soit intérieure, soit extérieure, soit les deux en même temps. L'appareillage d'une distillation flash doit être assez grand pour permettre de récupérer d'assez grandes quantités d'échantillon pour les analyser et assez petit pour minimiser: le coût de l'équipement, le temps mis pour atteindre l'équilibre, les pertes de chaleur ainsi que les quantités de mélange à séparer.

2.1.2.4. La distillation simulée.

La distillation simulée d'un pétrole brut est une chromatographie en phase gazeuse, utilisant une colonne capillaire courte. Elle conduit à une distribution de points d'ébullition qui sont en excellente comparaison avec des points d'ébullition obtenus par la distillation fractionnée.

La distillation simulée s'avère intéressante dans la mesure où grâce à cette méthode nous pouvons établir une courbe de distillation %poids en fonction de la température pour tous les produits pétroliers, pétrole brut ou distillat. Par cette distillation, nous aboutissons aussi à la composition du mélange à distiller. Connaissant les lois d'additivité, les propriétés de ce mélange peuvent donc être déterminés.

2.1.3. Méthodes d'estimation de la température d'ébullition.

2.1.3.1. Corps purs.

Généralement, la température d'ébullition des corps purs peut être estimée à partir d'équations de contribution de groupes. Les plus connues d'entre elles sont citées ci-après:

2.1.3.1.1. Relation de SUGDEN:[5]

C'est l'équation de contribution de groupe la plus utilisée.

$$T_{eb} = \frac{637 \times (RD)^{1,47} + B}{[P]} \quad (4)$$

où: RD et [P]: sont des contributions de groupe de la réfraction molaire et du parachor.

B: constante qui est une fonction de la famille chimique du composant.

L'estimation de la température d'ébullition (T_{eb}) à partir de cette équation se fait avec une erreur d'environ 5%.

2.1.3.1.2. Equation de STIEL-THODOS: [5]

Cette équation est valable seulement pour les hydrocarbures aliphatiques saturés:

$$T_{eb} = 1209 - \frac{1163}{1 + 0,0742 \times (N^{0,85})} \quad (5)$$

où: N : nombre d'atomes de carbone dans le composé.

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

2.1.3.1.3. Equation de KREGLEWSKI-ZWOLINSKI: [6]

Cette équation est valable pour les n-alcanes, à nombre d'atomes de carbone $N > 3$:

$$\log_{10}(1071,28 - T_{eb}) = 3,02962 - 0,0505115 \times N^{2/3} \quad (6)$$

ou

$$\ln(1071,28 - T_{eb}) = 6,97595 - 0,116307 \times N^{2/3} \quad (7)$$

où: \log_{10} : logarithme à base 10.

\ln : logarithme Népérien.

L'erreur maximale atteinte par cette équation est de 0,1%.

2.1.3.2. Mélanges de corps purs:

En admettant que la température d'ébullition soit une propriété additive, on peut écrire:

$$T_{eb_m} = \frac{\sum X_i \times T_{eb_i}}{\sum X_i}$$

(8)

où T_{eb_i} : température d'ébullition du composé i .

X_i : sa fraction molaire.

Dans le cas de mélange d'hydrocarbures légers de composition connue, les différents points d'ébullition moyens sont directement déterminés par calcul en utilisant les points d'ébullition de chaque constituant. Le point d'ébullition moyen peut aussi être estimé indirectement à partir de la masse molaire du mélange. Pour $M > 80$, la figure (3) donnant la courbe de la masse molaire M en fonction de la température d'ébullition T_{eb} pour les paraffines peut être utilisée. Pour des mélanges plus lourds, la figure (4) donnant la courbe généralisée est utilisée. [7]

2.1.3.3. Fractions pétrolières:

Pour un pétrole brut ou une fraction pétrolière, il existe diverses abaques qui donnent les valeurs des incréments en fonction de la valeur de la pente de la courbe de distillation TBP ou ASTM. Avec ces incréments, nous déterminons directement la température moyenne pondérée (T_{mav}): voir figures(1) et (2). Indirectement, la T_{mav} peut être déterminée à partir de la masse

molaire et la densité (specific gravity): figure (4).

B- Partie calcul:

Dans le cas des mélanges complexes que sont les fractions pétrolières, la distillation n'est pas une opération facile à réaliser et par conséquent la température d'ébullition n'est pas une propriété facilement accessible expérimentalement.

Pour cela, et dans le but d'approcher cette propriété par calcul, nous avons tenté l'estimation de la température d'ébullition à partir de la specific gravity et de l'indice de réfraction comme données expérimentales. Les résultats obtenus (cités précédemment) sont loin d'être acceptables. Pour cela, nous jugeons nécessaire la température d'ébullition comme donnée expérimentale; la distillation TBP ne peut être évitée.

2.2. La densité.

A- Partie théorique.

2.2.1. Définition.

** Cas des liquides :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids du même volume d'eau à une température standard. En général, elle se mesure à 20°C, et a pour symbole:

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

(9)

Dans les pays Anglo-Saxons, il est fait mention de la specific gravity "Sg". Elle est définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F (Sg 60/60°F). Les Américains utilisent également, pour mesurer la densité, le degrés API, défini par l'American Petroleum Institute, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity:

$$API = \frac{141,5}{Sg_{60/60^\circ F}} - 131,5$$

(10)

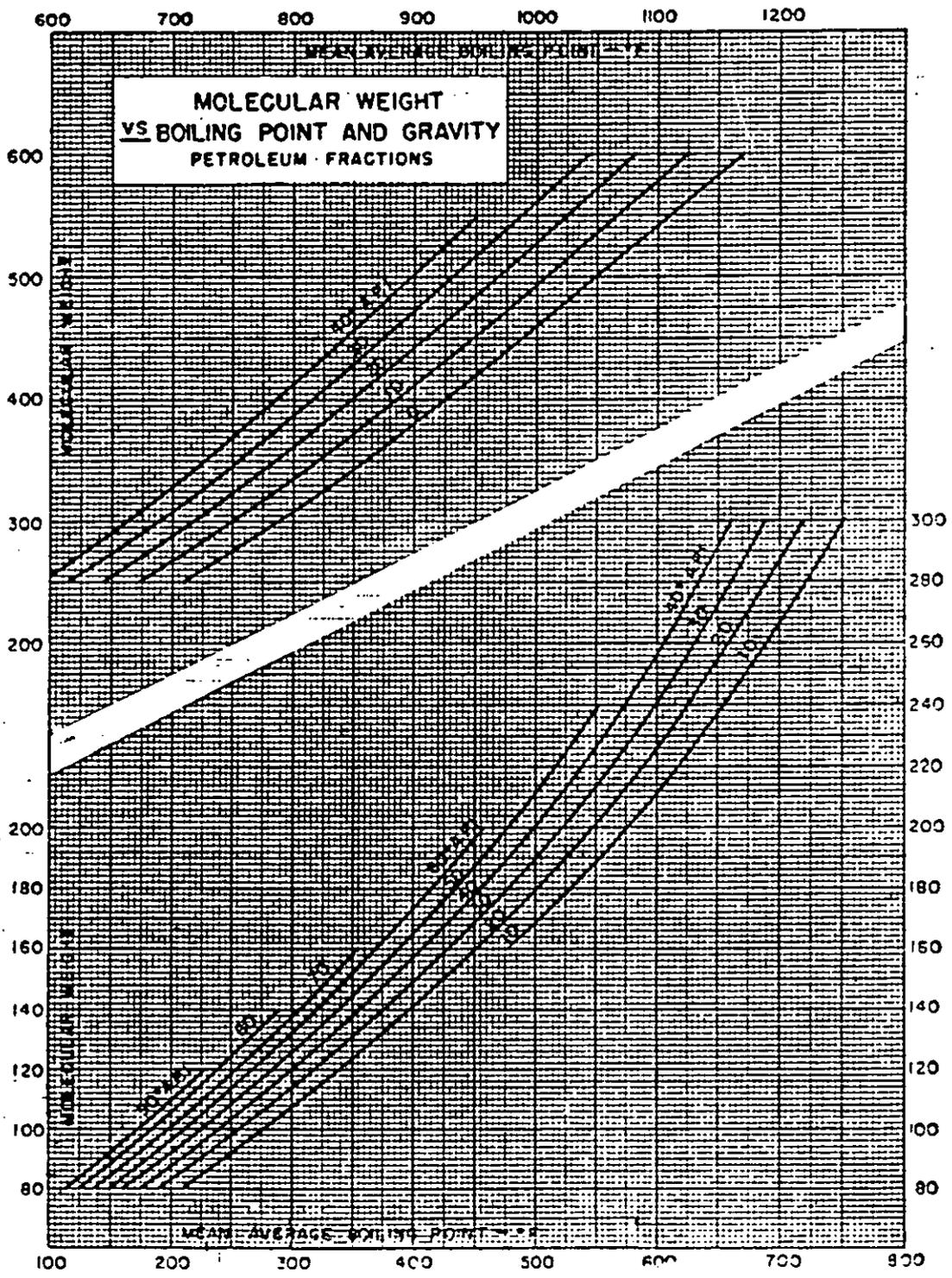


FIGURE 4: Masse molaire des fractions pétrolières en fonction du point d'ébullition et la specific gravity.[29]

L'unité °APL correspond à l'ancien degrés Baumé, encore utilisé pour caractériser en acide, des solutions aqueuses:

$$\text{° Baumé} = \frac{140}{\text{densité}} - 130 \quad (11)$$

La specific gravity est liée à la densité par les relations suivantes: [8]

$$d_4^{20} = 0,99904 \times Sg(60/60^\circ F) \quad (12)$$

$$d_4^{15} = 0,998175 \times Sg(60/60^\circ F) + 1,16128 \cdot 10^{-3} \quad (\text{pour } 0,5 \leq Sg \leq 1,5) \quad (13)$$

Excepté pour les calculs nécessitant une très grande précision, nous pourrions toujours confondre la specific gravity 60/60°F et la densité à 15°C.

** Cas des vapeurs:

Pour les vapeurs, nous exprimons soit la masse volumique en Kg/m³, soit la densité par rapport à l'air. La masse volumique étant très sensible à la température et à la pression, l'état standard est défini par T= 25°C et P= 1atm.

Sachant que 1 Kg de molécules occupe un volume de 22,4 m³ (cas du gaz parfait):

$$\rho = \frac{M}{22,4} \quad (\text{Kg m}^3) \quad \text{à } 0^\circ \text{ C et } 1 \text{ atm} . \quad (14)$$

Que l'on ait affaire à un hydrocarbure pur ou à un mélange d'hydrocarbures, les méthodes de calcul de variation de la masse volumique ρ de gaz en fonction de la pression et de la température sont identiques:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (15)$$

V: étant le volume molaire.

Pour calculer la densité, nous devons connaître l'équation d'état reliant les trois paramètres P, V, T. Nous envisageons, dans une première étape, deux cas:

1°/- Gaz parfait:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

(16)

d'où:

$$\rho = \frac{M P}{R T} \quad (\text{Kg} / \text{m}^3)$$

(17)

2°/- Gaz réel:

$$\rho = \frac{M P}{Z \cdot R \cdot T}$$

(18)

où: Z: facteur de compressibilité, défini en fonction des coordonnées réduites ou pseudo-réduites, selon qu'on traite un gaz pur ou un mélange d'hydrocarbures gazeux. Pour des calculs plus élaborés, il faut faire appel à des équations d'état plus complexes. Toutefois, dans le cas d'un mélange de vapeur contenant en plus des hydrocarbures, soit de la vapeur d'eau, soit des gaz permanents (H_2 , O_2 , N_2 ,...), il est recommandé de considérer les hydrocarbures sous une pression partielle définie par: $P \cdot \sqrt{y_{\text{Hc}}}$ et non de la manière classique: $P \cdot y_{\text{Hc}}$ pour obtenir des résultats plus en accord avec l'expérimentation. Z de l'hydrocarbure est donné, pour $T_r = T/T_c$ ou T/T_{pc} et $P_r = (P \cdot \sqrt{y_{\text{Hc}}})/P_c$ ou $(P \cdot \sqrt{y_{\text{Hc}}})/P_{pc}$.

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

y_{Hc} : fraction molaire de l'hydrocarbure dans le mélange.

2.2.2. Détermination expérimentale.

La densité est une propriété facilement accessible expérimentalement. Elle se mesure à l'aide de trois moyens simples:

** La méthode du densimètre:

Elle consiste à mettre le liquide dans un petit réservoir surmonté d'une tige en verre graduée. celle-ci flotte au dessus du liquide. La lecture se fait à la première graduation visible au dessus du liquide, à une température donnée. La valeur trouvée est corrigée par des équations, des tables ou des abaques pour obtenir la valeur de d_4^{20} ou $S_g(60/60^\circ \text{F})$.

** La méthode au picnomètre:

C'est une méthode qui consiste à mesurer la masse d'un volume précis de liquide. Elle est précise et peut donner la valeur de la densité avec quatre décimales.

**** La méthode du plongeur :**

C'est une méthode utilisant une balance de précision équipée d'un plongeur. C'est aussi une méthode précise donnant la densité avec quatre décimales près.

2.2.3. Estimation de la densité à partir de corrélations empiriques.

**** Cas des liquides:**

2.2.3.1. Corps purs.

En plus de la propriété densité classique, nous distinguons une autre propriété: c'est la densité saturée " ρ_s "; c'est la masse volumique correspondante du liquide qui a atteint l'état de saturation. Elle correspond à l'inverse du volume molaire du liquide saturé: $\rho_s = 1/V_m$. C'est donc une propriété que nous allons citer dans ce chapitre. Le calcul de cette propriété peut-être considéré dans le chapitre du volume molaire. Ci-dessous, les corrélations les plus connues pour l'estimation de la densité.

2.2.3.1.1. Equation de LI et coll.:[9]

Ces deux auteurs donnent la masse volumique pour les n-alcane ayant une masse molaire $M \geq 200$.

$$\rho(25^\circ C) = \frac{M}{V_0 + a \cdot N + \frac{b}{N-1} + c \cdot (N-1)^2} \quad (19)$$

où: $\rho(25^\circ C)$: masse volumique à $25^\circ C$, en g/cm^3 .

M : masse molaire du n-alcane.

N : nombre de carbone par molécule.

$V_0 = 45,82233 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

$a = 16,4867 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

$b = 14,56329 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

$c = -4,56336 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

La masse volumique à une autre température peut-être donnée par la relation suivante:

$$\rho(T) = \rho(25^\circ C) \times (1 - \alpha \cdot (T - 25))$$

(20)

avec: $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(B/N)$

$$\alpha_0 = 6,7776 \cdot 10^4, \quad K^{-1}$$

$$B = 4,2541$$

2.2.3.1.2. Equation de RACKETT modifiée:[10], [11], [12]

L'équation développée par RACKETT est de la forme:

$$\frac{1}{\rho_s} = V_c \cdot Z_c^{(1-Tr)^{2/7}} = \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot Z_c^{(1+(1-Tr)^{2/7}}$$

(21)

Cette équation a été modifiée par SPENCER et DANNER sous la forme suivante:

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot (Z_{RA})^{1+(1-Tr)^{2/7}}$$

(22)

où: ρ_s : masse volumique du liquide saturé, en g/cm^3 .

V_c : volume critique, en cm^3/g .

P_c : pression critique, en atm.

T_c : température critique, en $^\circ K$.

Z_c : facteur de compressibilité critique.

Z_{RA} : facteur de compressibilité critique de SPENCER-DANNER-RACKETT. Ce facteur est généralement tabulé.[10]

Plusieurs autres corrélations permettent l'estimation de la densité des corps purs. Parmi celles-ci, nous pouvons citer:

- L'équation de HANKINSON-THOMSON.[12]
- L'équation de CAMPBELL-THODOS.[13]
- La corrélation de GUNN-YAMADA (1971), citée par PRAUSNITZ.[10]
- La corrélation de CHUEH-PRAUSNITZ, également citée par PRAUSNITZ.[10]
- La corrélation de GUGGENHEIM.[14]

2.2.3.2. Mélanges d'hydrocarbures.

** Loi d'additivité générale:[7]

Un mélange d'hydrocarbures est supposé être une solution idéale. Sa densité est donc considérée une propriété additive en volume. Elle s'écrit alors:

$$d_m = \frac{\sum V_i \cdot d_i}{\sum V_i} \quad (23)$$

où: d_m : densité du mélange.

d_i : densité du constituant i .

V_i : pourcentage volumique du constituant i dans le mélange.

Cette loi d'additivité reste valable dans la mesure où tous les constituants du mélange sont loin des conditions critiques.

D'autres auteurs ont proposé l'estimation de la densité du liquide saturé et ont donné leurs propres lois de mélanges. Parmi ceux-ci, on citera:

- Loi d'additivité de HANKINSON-THOMSON.[12]

- Loi d'additivité de GUGGENHEIM.[14]

2.2.3.3. Fractions pétrolières.

2.2.3.3.1. Corrélation de GOMEZ.[15]

C'est l'une des corrélations les plus utilisées et la plus connue. Elle permet d'estimer la masse volumique liquide à une température quelconque, à partir de la Specific gravity et du facteur de caractérisation Kuop.

** Pour $T_{max} = 40 - 480^\circ C$:

$$\rho(T) = Sg \times \frac{F(K, Sg)}{G(T, K, Sg)} \quad (24)$$

Avec: $F(K, Sg)$ et $G(T, K, Sg)$ sont des fonctions définies ci-dessous:

$\rho(T)$: masse volumique à la température T , en g/ml.

K : facteur de caractérisation, Kuop.

T : température de mesure, en °K.

Sg : specific gravity 60/60°F.

$$F(K, Sg) = a_0 + a_1 \cdot K^{a_2} \cdot Sg^{a_3} + a_4 \cdot K^{a_5} \cdot Sg^{a_6} + a_7 \cdot a_9 + a_{10} \cdot K^{a_{11}} \cdot Sg^{a_{12}} + a_{13} \cdot K^{a_{15}} \quad (25)$$

$$G(T, K, Sg) = a_0 + a_{16} \cdot K^{a_{17}} \cdot Sg^{a_{18}} \cdot T + a_{17} \cdot K^{a_{18}} \cdot Sg^{a_{19}} \cdot T^6 + a_{18} \cdot K^{a_{19}} \cdot Sg^{a_{20}} \cdot T^5 + a_{19} \cdot K^{a_{20}} \cdot Sg^{a_{21}} \cdot T^4 + a_{20} \cdot K^{a_{22}} \cdot Sg^{a_{23}} \cdot T^5 \quad (26)$$

** Pour T_{nav} > 480°C :

$$\rho(T) = Sg - [K^{b_0} \cdot Sg^{b_1} \cdot (b_2 \cdot T + b_3) + b_4 \cdot T + b_5] \quad (27)$$

Les constantes ai et bi sont données ci-après:

a0 = -18,23	; a1 = 5514,97	; a2 = -1,77	; a3 = -2,13	; a4 = -414863,3
a5 = -3,53	; a6 = -4,25	; a7 = 16537120	; a8 = -5,29	; a9 = -6,38
a10 = -319404200;	a11 = -7,06	; a12 = -8,50	; a13 = 2413200000	; a14 = -8,83
a15 = -10,63	; a16 = 17,72	; a17 = -4,98	; a18 = 0,69	; a19 = -0,05
a20 = 0,0012	; b0 = -8,77	; b1 = -6,29	; b2 = 135370	; b3 = -39083000
b4 = 0,00054	; b5 = -0,16			

2.2.3.3.2. Corrélation de RIAZI-DAUBERT:[3]

** Pour M = 70 - 300 et T_{eb} = 80 - 650°F.

$$\rho(20) = 0,98255 \cdot (T_{eb})^{0,000016} \cdot (Sg)^{1,0000} \quad (28)$$

** Pour M = 300 - 600 et T_{eb} = 650 - 1000°F.

$$\rho(20) = 2,83086 \cdot (M)^{0,03975} \cdot (T)^{1,13543} \quad (29)$$

où: ρ(20) : masse volumique à 20°C, en g/cm³.

T : température d'ébullition, en °R.

Sg : specific gravity 60/60°F.

M : masse molaire.

I : facteur de caractérisation de HUANG, défini précédemment.

2.2.3.3.3. Loi d'additivité:

En calculant la densité de chaque série homologue présente dans la fraction pétrolière, la loi d'additivité suivante peut être appliquée:

$$d = X_P \cdot d_P + X_N \cdot d_N + X_A \cdot d_A \quad (30)$$

où: les indices N, P, A représentent les familles de paraffines, naphènes et aromatiques.

X : fraction molaire.

d : densité ou masse volumique.

2.2.3.3.4. Corrélation de ZIDELKHEIR-CHITOUR:[16]

Ce sont des corrélations de contribution de groupe faisant intervenir le nombre d'atomes de carbone N pour chaque famille d'hydrocarbure, à partir de N = 6.

$$d_P = 0,399 + 0,063 \cdot N - 0,004 \cdot N^2 + 0,00013 \cdot N^3 - 1,57 \cdot 10^{-6} \cdot N^4 \quad (31)$$

$$d_N = 0,635 + 0,028 \cdot N - 0,0017 \cdot N^2 + 4,86 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5,327 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (32)$$

$$d_O = 0,416 + 0,63 \cdot N - 0,004 \cdot N^2 + 0,00013 \cdot N^3 - 1,557 \cdot 10^{-6} \cdot N^4 \quad (33)$$

$$d_A = 0,937 - 0,017 \cdot N + 0,0013 \cdot N^2 - 4,273 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 + 5,109 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (34)$$

L'indice O représente la famille des oléfines.

2.2.3.3.5. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Ces corrélations sont valables pour les fractions légères où la température varie entre 80 et 175°C.

$$d_P = 7,75 \cdot 10^{-4} \cdot M + 3,835 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 0,5613 \quad (35)$$

$$d_N = 1,887 \cdot 10^{-4} \cdot M + 1,044 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 0,7496 \quad (36)$$

$$d_A = -1,889 \cdot 10^{-4} \cdot M - 1,05 \cdot 10^{-4} \cdot T_{cb} + 0,8965 \quad (37)$$

où : T_{eb} : température d'ébullition, en °C.

M : masse molaire.

2.2.3.3.6. Corrélation de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Ces corrélations sont valables pour les fractions pétrolières lourdes ($C_{20} - C_{30}$) pour lesquelles la température d'ébullition varie entre 600 et 730°K. Pour chaque famille d'hydrocarbure, nous avons les équations suivantes:

$$d_p = -14,3 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^3 - 7,73 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^2 + 49,44 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 0,5466 \quad (38)$$

$$d_N = 29,86 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^3 - 7,72 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^2 + 72,65 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 0,5995 \quad (39)$$

$$d_o = 76,6 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^3 - 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 15,53 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 0,341 \quad (40)$$

$$d_A = -1,46 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 + 2,86 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 - 1,87 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 4,91 \quad (41)$$

Ce type de corrélations donne la densité d_4^{20} en fonction de la température d'ébullition en °K. Les corrélations citées sont, en toute rigueur, valables pour les corps purs (paraffines, naphthènes, aromatiques, oléfines). Elles sont appliquées aux mélanges ou aux fractions pétrolières en utilisant la règle d'additivité donnée par l'équation (30), connaissant la composition.

** Cas des vapeurs:

Pour les vapeurs, il existe une corrélation pour l'estimation de la densité citée par HUGGINS[8]. Elle donne la masse volumique de la vapeur en fonction de sa masse molaire M et de la température T:

$$\rho_v = \frac{491,7 \cdot M}{359 \cdot T} \quad (42)$$

où: ρ_v : masse volumique de la phase vapeur, en l.b/Cu.ft.

T : température, en °R.

M : masse molaire de la vapeur.

2.2.4. Variation de la densité en fonction de la température.

La densité liquide diminue en fonction de la température jusqu'au point critique où elle est minimale; entre 100 et 400°C la densité critique de la plupart des hydrocarbures varie de 0,22

à 0,27.

La densité est mesurée à une température bien précise. Comme c'est une propriété très sensible à la température, il est nécessaire de connaître la valeur de cette propriété à une autre température. la figure (5) donne les variations de la densité des hydrocarbures ou fractions paraffiniques, à l'état liquide en fonction de la température.

La densité à une température T quelconque peut aussi être calculée à partir de la formule suivante, connaissant la densité à 20° C:[1]

$$d_4^{20} = d_4^T \pm k(T - 20) \quad (43)$$

où: k est un coefficient dépendant de la densité du produit, selon le tableau suivant:

d_4^{20}	0,6-0,7	0,7-0,76	0,76-0,80	0,80-0,85	0,85-0,88
k	0,00090	0,00085	0,00080	0,00075	0,00065

Cette formule est généralement utilisée quand la densité est mesurée au moyen d'un densimètre.

2.2.3.4.1. Corrélation de WATSON-NELSON:[1]

A température élevée, l'influence de la pression sur la densité n'est pas négligeable. Pour cela, WATSON et NELSON cités par WUITHIER[1] ont établi un abaque (Figure (6)) donnant le coefficient d'expansion ω en fonction des coordonnées réduites. ω est défini par:

$$\frac{d_1}{\omega_1} = \frac{d}{\omega} \quad (44)$$

L'emploi de cette formule ne nécessite que la température d'une valeur de la densité d, dans des conditions T_1 et P_1 qui définissent sur la figure (6) la valeur de ω_1 .

2.2.3.4.2. Corrélation d'ODONNEL:[4]

Il existe une autre corrélation qui donne la variation de la masse volumique ρ des liquides en fonction de la température; c'est la corrélation d'ODONNEL:[4]

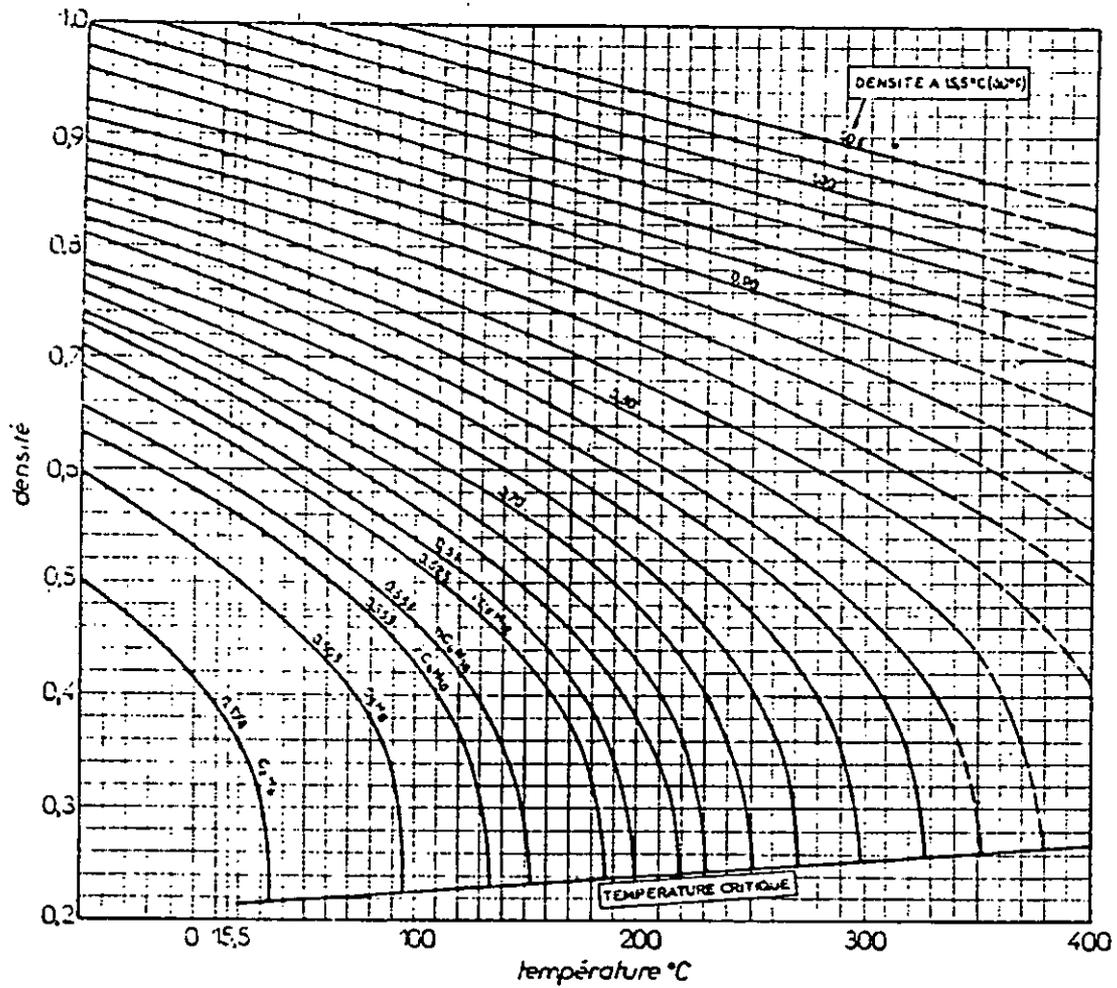


FIGURE 5: Variation de la densité des hydrocarbures ou des fractions paraffiniques à l'état liquide en fonction de la température.[1]

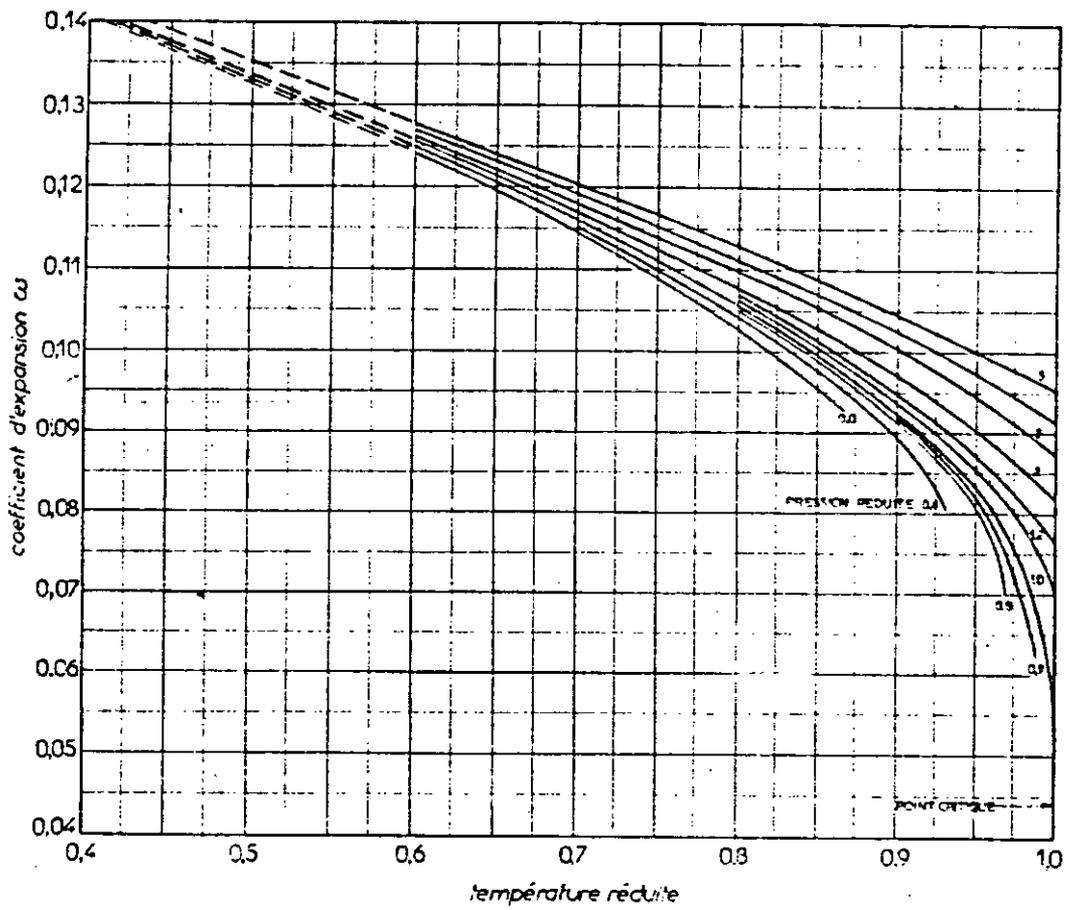


FIGURE 6: Coefficient d'expansion ω des liquides en fonction des coordonnées réduites.[1]

$$\rho_T = (Sg^2 [a_1 + (a_2 + \frac{a_3}{Sg^2} \cdot T) + a_4 \cdot Sg^2] \cdot (T-60))^{0,5} \quad (45)$$

où: ρ_T : masse volumique à la température T, en g/cm³.

Sg : specific gravity 60/60° F.

T : température, en °F.

Les constantes sont données pour chaque famille d'hydrocarbure.[4]

B- Partie calcul.

Puisque la densité à 15°C "d₄¹⁵" est relation étroite avec la specific gravity, nous avons jugé non nécessaire l'estimation de la densité quand la specific gravity est donnée. Cependant, dans le cas du programme *PROPR2*, dans lequel les données sont: la température d'ébullition et la composition (X_p, X_N, X_A), la densité est estimée par la corrélation de RIAZI-DAUBERT [3], à partir des expressions suivantes donnant la specific gravity de chaque famille d'hydrocarbure présente dans la fraction pétrolière:[19]

$$Sg_p = 0,5892 + 0,5446 \cdot 10^{-3} \cdot Teb - 0,5446 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^2 \quad (46)$$

$$Sg_N = 0,7224 + 0,2817 \cdot 10^{-3} \cdot Teb - 0,1902 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^2 \quad (47)$$

$$Sg_A = 0,9103 - 0,1816 \cdot 10^{-3} \cdot Teb - 0,1575 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^2 \quad (48)$$

La densité à 20°C est calculée par la corrélation de RIAZI-DAUBERT pour chaque famille d'hydrocarbure (d_p, d_N, d_A). La densité de la fraction pétrolière est déduite à partir de la loi d'additivité classique (équation (30)). Les résultats de calculs sont donnés ci-dessous.

Les fractions n°: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 sont les fractions: 9, 13, 16, 19, 22, 26, 28, 32, 37, 40, 43, 46, 49, 51, 53, 55 et 57 du pétrole brut Algérien HRS162 de Hassi-R'mel.[20]

Les fractions n°: 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 sont respectivement les fractions: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 et 20 issues d'un pétrole brut Algérien de Hassi-Messaoud. [22], [23].

Les fractions n°: 28, 29, 30, 31 sont les fractions: 10, 18, 30 et 40 du pétrole brut Algérien ROM-1.TEST.1-E de Hassi-Messaoud.[17].

Les fractions n°: 32, 33, 34, 35, 36 sont respectivement les fractions: 25, 30, 42, 50 et 55 du pétrole brut Algérien de Hassi-Messaoud nord, cité par Moussaoui.[25]

Le mélange utilisé est un mélange ternaire: $C_p(P)$, $C_p(N)$, $C_p(A)$ de composition $X_p = 45\%$, $X_N = 40\%$, $X_A = 15\%$. [16]

Cette nomenclature est retenue dans tout le travail.

Fraction N°	Composition			T _{mav} (°C)	d ₄ ²⁰ exp. (g/cm ³)	d ₄ ²⁰ calc (g/cm ³)	% erreur
	X _P	X _N	X _A				
2	64,73	30,20	5,07	98	0,7225	0,7123	1,4
4	62,23	33,27	4,50	122	0,7315	0,7244	0,97
5	66,82	24,76	8,42	134	0,7461	0,7275	2,5
7	69,75	18,50	11,75	158	0,7611	0,7338	3,6
8	72,57	15,70	11,73	174	0,7693	0,7350	4,4
20	68,44	30,91	0,65	102	0,7225	0,7067	2,2
23	53,53	45,84	0,72	114	0,7328	0,7267	0,83
26	57,23	42,17	0,60	126	0,7340	0,7277	0,86
27	58,23	41,50	0,28	130	0,7355	0,7283	0,98

Commentaire:

Nous remarquons que l'erreur est très acceptable (erreur acceptable dans notre cas < 5%). Les équations données pour le calcul des specific gravity de chaque famille d'hydrocarbures sont valables et la loi d'additivité classique est bonne, dans le cas de la densité.

3. La composition.

A- Partie théorique.

3.1. Introduction.

La plupart des produits pétroliers sont des mélanges, relativement simples dans le cas des gaz, mais complexes quand il s'agit de fractions liquides. Comme il est pratiquement impossible de

connaître individuellement les constituants d'un pétrole brut ou d'une fraction pétrolière, nous devons nous contenter de connaître la composition en chaque famille d'hydrocarbure (paraffines, naphtés et aromatiques).

il existe des méthodes d'analyses qui permettent d'approcher la connaissance de cette composition; ces méthodes restent cependant très onéreuses.

La connaissance de la composition est une méthode pratique pour connaître la nature du brut ou de la fraction et pour la détermination de certaines de leurs propriétés, à partir des règles d'additivité. Pour cela, plusieurs méthodes d'estimation de la composition ont été proposées; la plupart d'entre-elles possèdent des domaines d'utilisation très limités et donnent des erreurs assez élevées.

Dans notre logiciel, il existe un programme appelé *PROPR2*, qui permet l'estimation des propriétés physiques des mélanges et des fractions pétrolières, connaissant la composition. La loi d'additivité de KAY est utilisée, dans ce cas, pour le calcul des propriétés. Cette partie a été introduite pour voir l'effet de la connaissance de la composition sur le calcul des propriétés. Ceci sera souligné lorsqu'on abordera chacune des propriétés seule.

Dans le programme *PROPRI*, la composition est estimée à partir de plusieurs corrélations empiriques.

3.2. Méthodes de mesure de la composition des fractions pétrolières.

Les méthodes expérimentales de détermination de la composition des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières les plus efficaces sont des méthodes physiques d'analyse, à savoir: la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase liquide (HPLC), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Ce sont des méthodes qui donnent de très bons résultats, mais qui demandent du matériel très sensible et onéreux.

3.2.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La CPG est une méthode d'analyse par séparation des constituants d'un mélange en utilisant des différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase

mobile et une phase stationnaire. La phase mobile, dans ce cas est constituée du mélange à séparer entraîné par un gaz inerte dit gaz vecteur. La phase stationnaire se trouve dans une colonne. Les constituants séparés sortiront de la colonne à des instants différents, pour des conditions opératoires données. Un détecteur transmettra leurs courbes d'éluion. En utilisant des solutions étalons, la composition peut donc être déterminée.

Cette méthode est utilisée pour des substances volatiles et non sensibles à la température. Elle est donc limitée pour un type de mélanges. C'est pour cela qu'elle est généralement utilisée couplée à la spectrométrie de masse.

3.2.2. La CPG couplée à la spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse consiste à bombarder une molécule par un faisceau d'électrons pour avoir une série de fragments ioniques chargés positivement, qui seront orientés par un champ magnétique. Le point d'impact de l'ion sera une fonction du rapport de la masse à la charge portée par l'ion (m/e).

La spectrométrie de masse n'est pas une méthode de séparation, cependant c'est une excellente méthode d'identification. La CPG, par contre, est une méthode de séparation, mais présente des difficultés pour les identifications. Une idée a été de coupler ces deux méthodes: séparation du mélange à analyser par CPG puis identification par spectrométrie de masse. L'appareillage récent de la CG/SM est en série avec un ordinateur contenant une banque de données de plusieurs dizaines de milliers de spectres qui permet d'identifier rapidement le mélange à analyser sur le plan qualitatif et quantitatif.

3.2.3. La chromatographie en phase liquide (HPLC).

Cette méthode est très ancienne. Elle utilise comme phase mobile un liquide ou solvant. Depuis l'utilisation de colonnes très performantes entraînant des solvants à haute pression sous une grande vitesse, on a parlé de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Cette technique n'est limitée, ni par la volatilité de l'échantillon, ni par sa stabilité. De ce fait, la CPG et la HPLC ne sont pas concurrentes, mais complémentaires.

3.2.4. La résonance magnétique nucléaire (RMN).

C'est une technique utilisée surtout pour déterminer le rapport d'aliphatiques sur aromatiques

d'un composé quelconque. Elle est basée sur l'enregistrement du spectre du carbone 13; dans ce spectre on distinguera entre les atomes de carbone dans les aliphatiques et ceux dans les ramifications ou les aromatiques.

Cette technique s'est développée d'une manière rapide avec l'utilisation de la transformée de FOURRIER.

3.3. Méthodes d'estimation de la composition des fractions pétrolières.

La détermination expérimentale de la composition des fractions pétrolières étant difficile, plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de cette composition en fonction de quelques propriétés physiques. Les plus connues d'entre-elles sont données ci-dessous:

3.3.1. Méthode "n.d.PA":[1]

Elle est basée sur la connaissance de trois grandeurs physiques: l'indice de réfraction "n", la densité "d" et le point d'aniline "PA". Le système d'équations est:

$$\%C_A = 1039,4.n - 470,4.d - 0,315.PA - 1094,3 \quad (49)$$

$$\%C_N = -1573,3.n + 840,15.d - 0,4619.PA + 1662,2 \quad (50)$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N). \quad (51)$$

où: $\%C_P$, $\%C_N$, $\%C_A$ sont les pourcentages d'atomes de carbone présents dans les éléments paraffiniques, naphthéniques et aromatiques des diverses molécules complexes d'une huile.

3.3.2. Méthode "n.d.M" (1955):[1]

Cette méthode permet la détermination de la distribution de carbones et les taux des cycles aromatiques (R_A) et naphthéniques (R_N) dans les fractions pétrolières.

Cette méthode donne des erreurs assez faibles dans le cas où: $M > 200$, $\%C_A < 1,5 \times \%C_N$ et $\%C_P > 25\%$. Elle est fonction de l'indice de réfraction "n" et de la densité "d" mesurée à 20°C et la masse molaire "M"; Les équations sont:

$$V = 2,51.(n - 1,4750) - (d - 0,8510) \quad (52)$$

$$W = (d - 0,8510) - 1,11.(n - 1,4750) \quad (53)$$

$$** \text{ Si } V > 0 : \%C_A = 430.V + 3660/M \quad (54)$$

$$R_A = 0,44 + 0,055.M.V \quad (55)$$

$$** \text{ Si } V < 0 : \%C_A = 670.V + 3660/M \quad (56)$$

$$R_A = 0,44 + 0,080.M.V \quad (57)$$

$$** \text{ Si } W > 0 : \%C_R = 820.W - 3.S + 10000/M \quad (S: \% \text{ poids de soufre.}) \quad (58)$$

$$R_T = 1,33 + 0,146.M.(W - 0,005.S) \quad (59)$$

$$** \text{ Si } W < 0 : \%C_R = 1440.W - 3.S + 10600/M \quad (60)$$

$$R_T = 1,33 + 0,180.M.(W - 0,005.S) \quad (61)$$

$$\text{Avec } \%C_N = \%C_R - \%C_A \quad (62)$$

$$\text{et } \%C_P = 100 - \%C_R \quad (63)$$

3.3.3. Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1986): [3]

Ces deux auteurs ont proposés trois types de corrélations:

1^{er} type:

** Dans le cas des fractions légères ($M < 200$), ils ont défini la viscosity gravity function (VGF)

par:

$$VGF = -1,816 + 3,484.Sg - 0,1156.Ln(v_1) \quad (64)$$

ou

$$VGF = -1,948 + 3,535.Sg - 0,1613.Ln(v_2) \quad (65)$$

où: v_1 et v_2 sont les viscosités cinématiques, respectives, à 100 et 210°F, en centistokes.

Sg est la specific gravity 60/60°F.

Le système d'équations est:

$$X_p = -1335,9 + 1445,91.Ri - 141,344.VGF \quad (66)$$

$$X_N = 2398,25 - 2333,304.Ri + 81,517.VGF \quad (67)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (68)$$

** Dans le cas des fractions lourdes ($M > 200$), ces deux auteurs ont définis un autre facteur qui est la viscosity gravity constant (VGC), par:

$$VGC = \frac{10 \cdot Sg - 1,0752 \cdot \log(v_1 - 38)}{10 - \log(v_1 - 38)} \quad (69)$$

où:

$$VGC = \frac{Sg - 0,24 - 0,022 \cdot \log(v_2 - 35,5)}{0,755} \quad (70)$$

où: v_1 et v_2 sont les viscosités cinématiques à 100 et 210°F en unités Saybolt (SSU).

Le système d'équation est:

$$X_p = 257,37 + 101,33.Ri - 357,3.VGC \quad (71)$$

$$X_N = 246,4 - 367,01.Ri + 196,312.VGC \quad (72)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (73)$$

Avec: Ri : intercept de réfraction, défini par: $n - d/2$

n : indice de réfraction.

d : densité, à 20°C.

2^{ème} type:

Dans la plupart des cas, les mesures de viscosités ne sont pas disponibles; nous utilisons alors les équations suivantes:

** Pour les fractions légères:

$$X_p = 257 - 287,7.Sg + 2,878.CH \quad (74)$$

$$X_N = 52,641 - 0,7494.X_p - 2,388.m \quad (75)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (76)$$

** Pour les fractions lourdes:

$$X_p = 198,42 - 27,722.Ri - 15,643.CH \quad (77)$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745.Ri + 6,8048.CH \quad (78)$$

$$X_N = 100 - (X_P + X_A) \quad (79)$$

où: CH: rapport carbone sur hydrogène, donné par:

** Pour $M = 70 - 300$ et $T_{eb} = 80 - 650^\circ F$.

$$CH = 17,220 \cdot \exp(8,25 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 16,54 \cdot Sg - 6,94 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} \cdot Sg) \cdot (T_{eb})^{-2,725} \cdot (Sg)^{-6,798} \quad (80)$$

** pour $M = 300 - 600$ et $T_{eb} = 650 - 1000^\circ F$.

$$CHI = 3,408 \cdot 10^{-22} \cdot \exp(4,684 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 103,12 \cdot I - 0,0152 \cdot T_{eb} \cdot I) \cdot (T_{eb})^{4,786} \cdot (I)^{-21,567} \quad (81)$$

I : facteur de HUANG défini par:

$$I = 2,341 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(6,464 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 5,144 \cdot Sg - 3,29 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} \cdot Sg) \cdot (T_{eb})^{0,407} \cdot (Sg)^{3,333} \quad (82)$$

Ri : intercept de réfraction, défini précédemment.

$$m = M \cdot (n - 1,4750)$$

M : masse molaire.

n : indice de réfraction.

3^{ème} type:

Le troisième type est défini en fonction du facteur m et du rapport CH. Le système d'équations est:

** Pour les fractions légères:

$$X_P = 373,87 - 408,20 \cdot Sg + 1,4772 \cdot m \quad (83)$$

$$X_N = -150,27 + 210,152 \cdot Sg - 2,388 \cdot m \quad (84)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N) \quad (85)$$

** Pour les fractions lourdes:

$$X_P = 193,82 + 0,74855 \cdot m - 19,966 \cdot CH \quad (86)$$

$$X_N = -42,260 - 0,777 \cdot m + 10,7625 \cdot CH \quad (87)$$

$$X_A = 100 - (X_P + X_N)$$

Les différents facteurs ont été définis précédemment.

Ce dernier type de corrélations est considéré comme celles qui donnent les meilleurs résultats.

3.3.4. Corrélations d'EL-HADI-CHITOUR:[24]

Ces deux auteurs ont définis de nouveaux paramètres de caractérisation, à savoir:

$$M_{nf} = \frac{(10 \cdot M)^{1/3}}{(n-1)} \quad (88)$$

$$T_{af} = \frac{Teb^{1/3}}{(n-1)} \quad (89)$$

$$CH = \frac{100}{2,55312 \cdot Kuop - 0,0022248 \cdot Teb - 14,77732618} - 1 \quad (90)$$

où: Teb : température d'ébullition, en °R.

M : masse molaire.

n : indice de réfraction.

Les systèmes d'équations sont:

** Pour $Teb < 200^\circ C$:

$$X_p = -416,8981 + 48,8668.Sg - 4,1512.Mnf + 45,11.Kuop \quad (91)$$

$$X_N = 887,844 - 414,1408.Sg + 11,59.Mnf - 70,035.Kuop \quad (92)$$

$$X_A = -399,86 + 380,0765.Sg - 7,85.Mnf + 27,28.Kuop \quad (93)$$

** pour $Teb > 200^\circ C$:

$$X_p = -659,5 + 208,8.Sg - 15,8.Tnf + 72,9.Kuop + 0,4.CH \quad (94)$$

$$X_N = 1171,6 + 154,2.Sg + 28,09.Tnf - 131,2.Kuop - 47,4.CH \quad (95)$$

$$X_A = -413,8 - 362,9.Sg - 12,3.Tnf + 58,5.Kuop + 47,07.CH \quad (96)$$

B- Partie calcul.

Les résultats de l'estimation de la composition par les corrélations citées sont données ci-dessous, pour quelques fractions:

Fraction N°	composi- tion exp.	Teb (°C)	Sg	Riazi- Daubert1	erreur	Riazi- Daubert2	erreur
mélange ternaire.	$X_P=45,00$	133,1	0,7764	43,49	-1,51	51,75	6,75
	$X_N=40,00$			37,82	-2,18	64,51	24,51
	$X_A=15,00$			18,70	3,7	-16,26	-31,26
	moy.				2,5		20,8
2	$X_P=64,73$	98	0,7232	49,91	-14,82	65,23	0,5
	$X_N=30,20$			38,24	8,04	70,22	40,02
	$X_A=5,07$			11,85	6,78	-35,44	-40,51
	moy.				9,88		27,01
4	$X_P=62,23$	122	0,7322	44,62	-17,61	62,52	0,29
	$X_N=33,27$			39,57	6,3	71,01	37,74
	$X_A=4,50$			15,81	11,31	-33,53	-38,03
	moy.				11,74		25,35
5	$X_P=66,82$	134	0,7468	37,32	-29,5	58,74	-8,08
	$X_N=24,76$			42,89	18,13	79,59	44,83
	$X_A=8,42$			19,79	11,37	-28,34	-36,76
	moy.				19,67		29,89
7	$X_P=69,75$	158	0,7618	31,61	-38,14	54,67	-15,08
	$X_N=18,50$			44,63	26,13	68,76	50,26
	$X_A=11,75$			23,70	12,01	23,42	35,17
	moy.				25,45		33,50

8	$X_p=72,57$	174	0,7700	28,51	-44,06	52,42	-20,15
	$X_N=15,70$			45,55	29,85	68,31	52,61
	$X_A=11,73$			25,94	14,21	-20,72	-32,45
	moy.				29,37		35,07
21	$X_p=67,43$	106	0,7328	39,45	-27,98	62,72	-4,71
	$X_N=31,88$			43,64	11,76	69,51	37,63
	$X_A=0,68$			16,91	16,91	-32,23	-32,91
	moy.				18,88		25,08
24	$X_p=54,14$	118	0,7337	40,03	-14,11	62,23	8,09
	$X_N=45,01$			42,48	-2,53	70,41	25,4
	$X_A=0,85$			17,49	16,64	-32,65	-33,4
	moy.				11,09		22,3
27	$X_p=58,23$	130	0,7362	39,85	-18,38	61,39	3,16
	$X_N=41,50$			41,80	0,30	71,06	29,56
	$X_A=0,28$			18,35	18,07	32,45	-32,73
	moy.				12,25		21,82
31	$X_p=52,60$	182	0,7824	23,22	-29,38	49,27	-3,33
	$X_N=19,70$			47,76	28,06	66,30	46,6
	$X_A=27,60$			29,02	1,42	-15,57	-43,17
	moy.				19,62		31,03

Fraction N°	Riazi-Daubert3	erreur	n.d.PA	erreur	n.d.M	erreur	El-Hadi-Chitour	erreur
mélange	$X_p=49,60$	4,6	68,30	23,3	49,45	4,45	43,73	-1,27
ternaire	$X_N=24,76$	-15,24	26,79	-13,21	41,35	1,35	34,92	-5,08
	$X_A=25,64$	10,64	4,91	-10,09	9,20	-5,8	21,16	6,16
moy.		10,2		15,5		3,9		4,2

2	$X_p=67,79$	3,06	85,70	20,97	66,76	2,03	60,07	-4,66
	$X_N=19,29$	-10,91	20,31	-9,89	33,13	2,93	31,13	0,93
	$X_A=12,92$	7,85	-6,01	-11,08	-0,25	-5,32	8,67	3,60
	moy.	7,27		6,99		3,43		3,06
4	$X_p=63,62$	1,39	84,84	22,61	75,10	12,87	62,26	0,03
	$X_N=21,97$	-11,3	19,31	-13,96	25,92	-7,35	28,30	-4,97
	$X_A=14,41$	9,91	-4,15	-8,65	-1,01	-5,51	9,40	4,9
	moy.	7,53		15,07		8,58		3,3
5	$X_p=58,54$	-8,28	80,30	13,48	70,79	3,97	58,04	-8,78
	$X_N=23,63$	-1,13	21,16	-3,6	28,15	3,39	29,39	4,63
	$X_A=17,84$	9,42	-1,45	-9,87	1,05	-7,37	12,50	4,08
	moy.	6,28		8,98		4,91		5,83
7	$X_p=52,93$	-16,82	77,08	7,33	71,66	1,91	56,75	-13,00
	$X_N=25,94$	7,44	21,65	3,15	26,02	7,52	28,29	9,79
	$X_A=21,13$	9,38	1,27	-10,48	2,32	-9,43	14,94	3,19
	moy.	11,21		6,99		6,29		8,66
8	$X_p=49,87$	-22,7	75,71	3,14	72,62	0,05	56,63	-15,94
	$X_N=27,21$	11,51	21,67	5,97	24,51	8,81	27,35	11,65
	$X_A=22,92$	11,19	2,61	-9,12	2,87	-8,86	16,05	4,32
	moy.	15,13		6,08		5,9		10,64
21	$X_p=64,31$	-3,12	82,71	15,28	64,71	-2,72	57,42	-10,01
	$X_N=20,59$	-11,29	21,48	-10,4	34,38	2,5	31,78	-0,1
	$X_A=15,09$	14,41	-4,20	-4,88	0,91	0,23	10,66	9,98
	moy.	9,61		10,19		1,82		6,7
24	$X_p=63,38$	9,09	83,75	29,61	71,58	17,44	60,36	6,22
	$X_N=21,69$	-23,32	20,17	-24,84	28,69	-16,32	29,48	-15,53
	$X_A=14,93$	14,08	-3,91	-4,76	-0,27	-1,12	10,08	9,23
	moy.	15,5		19,74		11,63		10,33

27	$X_p=61,96$	3,37	84,16	25,93	76,56	18,33	62,37	4,14
	$X_N=22,86$	-18,64	19,25	-22,25	24,38	-17,12	27,71	-13,79
	$X_A=15,18$	14,9	-3,41	-3,69	-0,95	-1,23	9,89	9,61
moy.		12,42		17,29		12,23		9,18
31	$X_p=46,05$	-6,55	71,65	19,05	67,23	14,63	52,65	0,05
	$X_N=27,81$	8,11	23,29	3,59	27,43	7,73	28,23	8,53
	$X_A=26,14$	-1,46	5,05	-22,55	5,35	-22,07	19,12	-8,48
moy.		5,37		15,06		14,81		5,69

Remarques:

Les corrélations de RIAZI-DAUBERT citées 1, 2, 3 sont respectivement les types 1, 2, et 3.

L'erreur calculée dans ce cas, est une erreur absolue = Valeur calculée - Valeur expérimentale.

moy. : représente l'erreur moyenne calculée à partir des erreurs sur X_p , X_N , X_A .

Commentaire.

Nous remarquons que l'erreur d'estimation de la composition est plus ou moins élevée, selon la corrélation utilisée et selon la fraction. Dans notre logiciel, les corrélations d'EL-HADI-CHITOUR sont recommandées. L'erreur moyenne peut-être considérée d'environ 8%.

4. Propriétés principales.

Dans le logiciel que nous avons élaboré, nous nous sommes proposés de calculer les propriétés physico-chimiques et des caractéristiques du pétrole brut et des fractions pétrolières les plus utilisées.

Du fait que ces propriétés sont très nombreuses et variées, nous les avons séparées en propriétés principales, spécifiques, thermiques et critiques, pour éclaircir le travail.

Ainsi, nous commencerons par présenter les propriétés principales. Celles-ci sont composées essentiellement de:

- * L'indice de réfraction.
- * La masse molaire.
- * La viscosité.
- * Le volume molaire.
- * La tension superficielle.

4.1. L'indice de réfraction.

A- Partie théorique.

4.1.1. Définition.

Les rayons lumineux changent leurs vitesses et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé **réfraction**.

Le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence "i" et le sinus de l'angle de réfraction "r" est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour tout milieu donné:

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} \quad (97)$$

n : représente l'indice de réfraction, encore appelé constante de réfraction.

L'indice de réfraction dépend de la température à laquelle la détermination est faite et de la longueur d'onde de la lumière. Nous indiquons donc toujours les conditions de la détermination. D'habitude, la détermination est faite par rapport aux raies de FRAUNHOFER les plus lumineuses (c'est le plus souvent la raie jaune du sodium D = 589,3 nm) à 20°C.[2]. Pour cela, nous désignons l'indice de réfraction par n_D^{20} . L'effet de la température est déterminé par la formule:

$$n_D^{20} = n_D^T - a.(T_0 - T) \quad (98)$$

où: $T_0 = 20^\circ \text{C}$.

$$a = 4.10^{-4}.$$

T : température à la détermination.

Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction est d'autant plus petit que la teneur relative en hydrogène de l'hydrocarbure est plus élevée: les arènes possèdent l'indice de réfraction maximal, les alcanes ont l'indice minimal (hexane: 1,3749; cyclohexane: 1,4262; benzène: 1,5011).

Dans les séries homologues, l'indice de réfraction augmente avec la taille de la chaîne. La variation de l'indice de réfraction "n" en fonction de la température d'ébullition pour chaque famille d'hydrocarbure est représentée sur la figure (7).

4.1.2. Détermination expérimentale.

Les praticiens utilisent souvent les propriétés optiques des produits pétroliers en vue d'une caractérisation rapide de leur composition, ou pour contrôler la qualité des produits fabriqués.

L'indice de réfraction est une propriété optique que l'on peut déterminer facilement au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre. Pour les liquides limpides et incolores, la lumière transmise est mesurée (transmission), tandis que pour les liquides troubles, fortement colorés et les échantillons solides, c'est la lumière réfléchie qui est prise en considérations (réflexion).

4.1.3. Méthodes d'estimation de l'indice de réfraction.

4.1.3.1. Corps purs.

Pour les corps purs, l'indice de réfraction est déterminé au laboratoire (réfractomètre d'ABBH), du fait qu'il est facilement mesurable.

4.1.3.2. Mélange d'hydrocarbures à nombre fini de constituants.

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction des mélanges d'hydrocarbures; la plus connue est celle de LIPKIN-MARTIN. Elle est donnée ci-dessous:

4.1.3.2.1. Equation de LIPKIN-MARTIN:[30]

Ces auteurs proposent une équation de la forme:

$$n = \frac{69,878 \cdot d - 0,4044 \cdot A \cdot d - 0,797 \cdot A + 136,566}{5,543 \cdot d - 0,746 \cdot A + 126,683} \quad (99)$$

Avec:

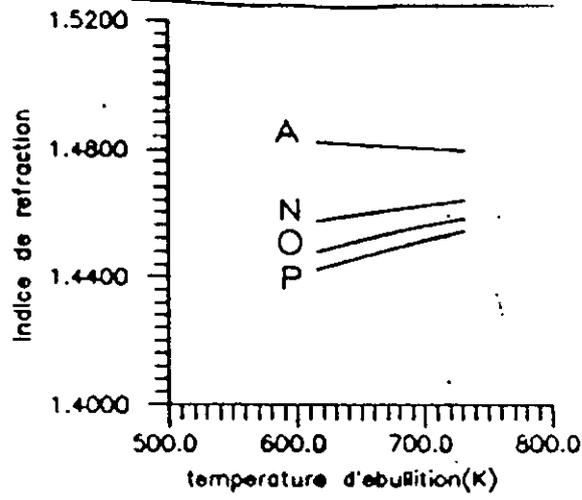


FIGURE 7: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température d'ébullition.

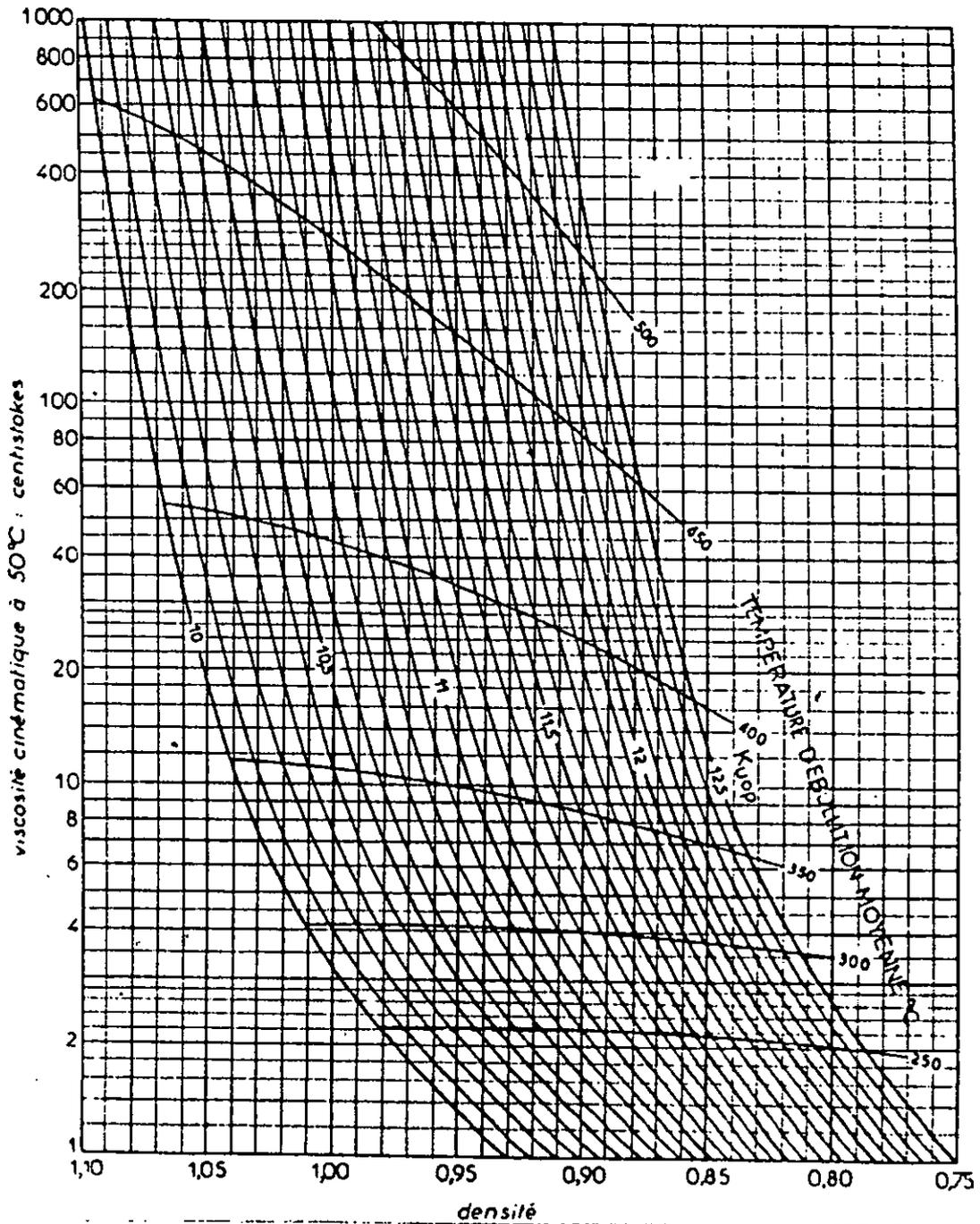


FIGURE 8: Viscosité cinématique à 50°C des fractions pétrolières liquides en fonction de la densité et du Kuop.[1]

$$A = 55,3 \frac{3516}{M+12}$$

(100)

où: n : indice de réfraction à 20° C.

d : densité à 20° C.

M : masse molaire.

4.1.3.3. Fractions pétrolières.

L'indice de réfraction peut-être estimé dans ce cas, en appliquant en première approximation, la loi d'additivité des fractions pétrolières:

$$n_{PP} = n_P \cdot X_P + n_N \cdot X_N + n_A \cdot X_A$$

Les indices P, N, A représentent, respectivement, les familles des paraffines, des naphènes et des aromatiques.

La corrélation de LIPKIN-MARTIN peut aussi être utilisée pour le calcul de l'indice de réfraction des fractions pétrolières, et donne des résultats acceptables. L'indice de réfraction des fractions pétrolières peut aussi être estimé à partir des corrélations de RIAZI-DAUBERT, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation de HUANG "T", à partir des équations (1), (2), (3). Il existe d'autres types de corrélations permettant l'estimation de l'indice de réfraction de chaque famille d'hydrocarbure; celles-ci sont données ci-dessous:

4.1.3.3.1. Corrélations de ZIDELKHEIR-CHITOUR:[16]

Ces corrélations sont basées sur la méthode de contribution de groupe, faisant intervenir le nombre d'atomes de carbone "N", à partir du N = 6.

$$n_P = 1,256 + 0,0285 \cdot N - 0,00179 \cdot N^2 + 5,31 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5,991 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (101)$$

$$n_N = 1,322 + 0,0215 \cdot N - 0,00141 \cdot N^2 + 4,351 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5,04 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (102)$$

$$n_O = 1,277 + 0,0267 \cdot N - 0,00171 \cdot N^2 + 5,156 \cdot 10^{-5} \cdot N^3 - 5,88 \cdot 10^{-7} \cdot N^4 \quad (103)$$

$$n_A = 1,531 - 0,00796 \cdot N + 0,00047 \cdot N^2 + 0,022 \cdot N^3 - 0,000161 \cdot N^4 \quad (104)$$

Connaissant la composition: X_P , X_N , X_O , X_A d'une fraction pétrolière, son indice de réfraction peut-être estimé en appliquant la règle d'additivité citée auparavant.

4.1.3.3.2. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Les corrélations proposées par ces auteurs sont applicables pour les fractions légères

($T_{eb} < 200^\circ C$). Elles sont de la forme:

$$n_p = 4,062 \cdot 10^{-4} \cdot M + 2,001 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 1,3235 \quad (105)$$

$$n_N = 1,336 \cdot 10^{-4} \cdot M + 0,739 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 1,4063 \quad (106)$$

$$n_A = -9,993 \cdot 10^{-5} \cdot M - 5,313 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 1,51 \quad (107)$$

où: M : masse molaire.

T_{eb} : température d'ébullition, en $^\circ C$.

4.1.3.3.3. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fractions lourdes, ces auteurs proposent les équations suivantes:

$$n_p = 13,34 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 2,99 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 3,14 \cdot 10^{-1} \cdot T_{eb} + 0,84 \quad (108)$$

$$n_o = -73,66 \cdot 10^{-11} \cdot T_{eb}^3 + 1,25 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 - 59,38 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb} + 1,512 \quad (109)$$

$$n_N = 39,47 \cdot 10^{-10} \cdot T_{eb}^3 - 8,61 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^2 + 62,9 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} - 74,49 \cdot 10^{-3} \quad (110)$$

$$n_A = 2,78 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^3 - 5,45 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^2 + 3,54 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 0,72 \quad (111)$$

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

B- Partie calcul.

Pour le calcul de l'indice de réfraction, nous considérons, à titre d'exemple, trois corps purs appartenant aux trois familles d'hydrocarbures (paraffines, naphéniques, aromatiques), un mélange ternaire ($C_8(P) + C_8(N) + C_8(A)$), et quatre fractions pétrolières (n° : 2, 25, 28 et 30). Les caractéristiques de ces corps sont donnés dans le tableau suivants:

CORPS	T_{eb} ($^\circ C$)	Sg (60/60 $^\circ F$)	COMPOSITION		
			X_P	X_N	X_A
1 $^\circ$ /- Corps purs:					
(P): n-dodécane ($C_{12}H_{26}$)	216,28	0,7530	100	--	--
(N): éthylcyclopentane (C_7H_{14})	103,44	0,7710	--	100	--
(A): Toluène(C_7H_8)	110,61	0,8720	--	--	100
2 $^\circ$ /- Mélange ternaire:					
$C_8(P)+C_8(N)+C_8(A)$	133,1	0,7757	45	40	15

3°/- Fractions n°:						
2	98	0,7232	64,73	30,20	5,07	
25	122	0,7339	54,02	45,43	0,55	
28	62	0,6516	96,10	2,50	1,40	
30	142	0,7598	62,00	23,30	14,70	
33	175,5	0,7845	57,1	0,00	42,9	

Les résultats de l'exécution de *PROPR1* et *PROPR2*, pour les corps cités précédemment, sont donnés dans le tableau suivant:

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur%	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	- Riazi-Daubert	1,4215	-7.10 ³	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4549	2,3	1,4395	1,3
	- Kitous-Bouamra	--	-	1,4127	-0,6
Valeur exp.	1,4216				
C ₇ H ₁₄	- Riazi-Daubert	1,4280	0,6	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4649	3,2	1,4668	3,3
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4270	0,5
Valeur exp.	1,4198				
C ₇ H ₈	- Riazi-Daubert	1,4927	-0,3	--	--
	- Lipkin-Martin	1,5150	1,2	1,5090	0,8
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4950	-0,1
Valeur exp.	1,4969				
mélange	- Riazi-Daubert	1,4315	-0,3	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4669	2,2	1,4665	1,4
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4275	-0,6
Valeur exp.	1,4360				

F.P.n° 2	- Riazi-Daubert	1,4025	-0,4	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4411	2,3	1,4379	2,1
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4044	-0,3
Valeur exp.	1,4082				
F.P.n° 25	- Riazi-Daubert	1,4090	0,3	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4462	2,9	1,4459	2,9
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4126	0,5
Valeur exp.	1,4050				
F.P.n° 28	- Riazi-Daubert	1,3673	-0,8	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4057	1,9	1,4109	2,4
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,3753	-0,2
Valeur exp.	1,3783				
F.P.n° 30	- Riazi-Daubert	1,4230	7.10^{-3}	--	--
	- Lipkin-Martin	1,4589	2,5	1,4501	1,9
	- Kitous-Bouamra	--	--	1,4250	0,1
Valeur exp.	1,4229				

Remarques:

L'erreur calculée dans ce cas, et tout ce qui suivra, est une erreur relative:

$erreur = (Valeur\ calculée - Valeur\ exp.) / Valeur\ exp.$

Valeur exp. : Valeur expérimentale.

Commentaire:

Dans le programme *PROPRI*, la corrélation de RIAZI-DAUBERT est recommandée pour le calcul de l'indice de réfraction du corps pur, du mélange ou de la fraction pétrolière. Pour le programme *PROPR2*, les corrélations de KITOUS et BOUAMRA sont recommandées. La corrélation de LIPKIN-MARTIN est bonne aussi (erreur < 5%.)

La loi d'additivité est vérifiée dans le cas de l'indice de réfraction.

4.2. La masse molaire.

A- Partie théorique.

4.2.1. Définition.

La masse molaire est principale caractéristique physico-chimique d'une substance. Elle est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance.

4.2.2. Détermination expérimentale.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la masse molaire. Parmi les plus connues, on distingue:

- Les méthodes basées sur la loi de RAOULT: cryoscopie et ebullioscopie.
- La spectrométrie de masse.

Toutes les méthodes de détermination de la masse molaire restent onéreuses, et demandent beaucoup de temps. Pour cela, plusieurs auteurs ont été amenés à mettre en oeuvre des équations et des abaques pour la détermination de la masse molaire.

A partir des données de la littérature, des abaques ont été établis pour des hydrocarbures purs ainsi que pour des fractions pétrolières. La figure (4) représente l'abaque qui permet la détermination de la masse molaire des fractions pétrolières en fonction de la température moyenne d'ébullition (T_{mav}) et la densité en ° API.

4.2.3. Méthodes d'estimation de la masse molaire.

4.2.3.1. Corps purs.

Lorsque la formule brut d'un hydrocarbure pur est connue, la masse molaire M est estimée à partir de la formule:

$$M = \sum n_i \times M_i \quad (112)$$

où: n_i : nombre d'atomes du constituant i .

M_i : masse atomique du constituant i .

Le cas échéant, des équations peuvent-être appliquées; parmi les plus connues, nous donnerons:

4.2.3.1.1. Equation de HERSH:[2]

Elle permet le calcul de la masse M à partir de la température d'ébullition (T_{eb}) et de l'indice de réfraction "n" à 20°C.

$$\text{Log}(M) = 0,0019764.T_{eb} + 1,939436 + \text{Log}(2,15 - n_p^{20}) \quad (113)$$

où: T_{eb} : température d'ébullition, en °C.

4.2.3.1.2. Equation de ROBERT:[31]

Elle est basée sur la connaissance de l'indice de réfraction "n" et de la densité "d" à 20° C, ainsi que du point d'aniline "PA".

$$M = 1705,45.n_D^{20} + 792,93.d_4^{20} + 4,553.PA - 32,87 \quad (114)$$

4.2.3.1.3. Formule de HUANG:[31]

Cet auteur propose une équation basée sur un facteur de caractérisation I appelé facteur de HUANG, défini par l'équation (1):

$$M = 7,776.10^{-6} .(Teb)^{2,1197} .(I)^{-2,089} .(d_4^{20}) \quad (115)$$

où: Teb : température d'ébullition, en °R.

d_4^{20} : densité à 20° C.

4.2.3.2. Mélange d'hydrocarbures.

4.2.3.2.1. Règle d'additivité:[8]

La détermination de la masse molaire d'un mélange de corps purs, de composition connue peut se faire en considérant que la masse molaire est une propriété additive. On écrit:

$$M = \frac{\sum X_i \cdot M_i}{\sum X_i} \quad (116)$$

où: X_i : fraction molaire du constituant i.

M_i : sa masse molaire.

4.2.3.2.2. Equation de VOINOV:[40]

VOINOV donne deux équations pour les familles d'hydrocarbures suivantes:

** Pour les n-alcane:

$$M = 0,3.T_{moy} + 0,001.T_{moy}^2 + 60 \quad (117)$$

** Pour les cycloalcanes:

$$M = (7.K - 21,5) + (0,76 - 0,04.K).T_{moy} + (0,0003.K - 0,00245) \quad (118)$$

où: K : facteur de caractérisation (Kuop) variant entre 10 et 12,5.

T_{moy} : température moyenne d'ébullition.

4.2.3.3. Fractions pétrolières.

Lorsque la composition de la fraction pétrolière est connue, la masse molaire peut-être estimée en appliquant la loi d'additivité classique. Si la composition est inconnue, nous pouvons utiliser

l'une des corrélations suivantes:

4.2.3.3.1. Corrélation selon projet ASPEN(1977):[33]

Cette corrélation ne fait intervenir que la température moyenne d'ébullition (T_{mav}), en °R.

$$M = \exp(0,001423.T_{mav} + 3,6444) \quad (119)$$

4.2.3.3.2. Corrélation de RIAZI:[4]

Cette corrélation est valable pour des fractions légères: $T_{eb} < 800^\circ F$.

$$M = 204,38.(T_{eb})^{0,118}.(Sg)^{1,88}.\exp(0,00218.T_{eb}).\exp(-3,07.Sg) \quad (120)$$

où: T_{eb} : en °R.

Sg : specific gravity 60/60° F.

4.2.3.3.3. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1980):[34]

Pour une température d'ébullition comprise entre 100 et 850° F:

$$M = 4,5673.10^{-5}.(T_{eb})^{2,1967}.(Sg)^{-1,0164} \quad (121)$$

où: T_{eb} : en °R.

4.2.3.3.4. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1985):[3]

*Pour $M = 70 - 300$ et $T_{eb} = 80 - 650^\circ F$:

$$M = 981,62.\exp(-1,135.10^{-3}.T_{eb} - 11,869.Sg + 2,509.10^{-3}.T_{eb}.Sg). \\ (T_{eb})^{1,2732}.(Sg)^{7,4615} \quad (122)$$

*Pour $M = 300 - 600$ et $T_{eb} = 650 - 100^\circ F$:

$$M = 9,35.10^{12}.\exp(0,00522.T_{eb} - 7,262.Sg - 3,476.10^{-4}.T_{eb}.Sg). \\ (T_{eb})^{-3,21}.(Sg)^{6,03} \quad (123)$$

où: T_{eb} : en °R.

4.2.3.3.5. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1987):[29]

Cette corrélation est valable pour les coupes lourdes ($M = 200 - 800$):

$$M = 233,56.(Sg)^{-0,6665}.(v_{100})^{(-1,2435 - 1,1228.Sg)}.(v_{210})^{(3,4758 - 3,038.Sg)} \quad (124)$$

où: v_{100} et v_{210} sont les viscosités cinématiques à 100 et 210° F, en Centistokes.

Cette corrélation donne une erreur approximative de 2,7%.

4.2.3.3.6. Corrélation de LEE-KESLER(1976):[4]

Cette corrélation est valable pour des températures d'ébullition faibles ($< 800^\circ F$) et donne une faible erreur:

$$M = -12272,6 + 9486,4.Sg + (4,6523 - 3,3287.Sg).T_{eb} + (1-0,77084.Sg - 0,02058.Sg^2)$$

$$(1,3437 - 720,8/T_{eb}).(10^7/T_{eb}) + (1 - 0,80882.S_g + 0,02226.S_g^2). \\ (1,8828 - 181,98/T_{eb}).(10^{12}/T_{eb}^3) \quad (125)$$

où: T_{eb} : en °R.

Cette corrélation est valable pour des fractions légères: $T_{eb} < 800^\circ\text{F}$.

4.2.3.3.7. Corrélation de PENN-STATE:[33]

C'est une équation très efficace, malgré sa simplicité.

$$M = 1,435.10^{-5}.(T_{eb})^{2,3776}/(S_g)^{0,9371} \quad (126)$$

où: T_{eb} : en °R.

4.2.3.3.8. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18].

A partir des données de l'API project-44, ces auteurs proposent des corrélations qui donnent les masses molaires de chaque famille d'hydrocarbure. Connaissant la composition de la fraction pétrolière, la masse molaire est donc calculée à partir de la loi de pondération classique citée auparavant. Cette corrélation est valable pour les fractions lourdes ($T_{eb} > 200^\circ\text{C}$).

$$M_p = 15,38.10^7.T_{eb}^3 - 6,38.10^4.T_{eb}^2 + 10,28.10^2.T_{eb} + 100,7 \quad (127)$$

$$M_N = 34,97.10^{-7}T_{eb}^3 - 4,16.10^{-3}.T_{eb}^2 + 2,169.T_{eb} - 306,4 \quad (128)$$

$$M_O = 20,19.10^7.T_{eb}^3 - 1,45.10^3.T_{eb}^2 + 54,24.10^2.T_{eb} + 23,95 \quad (129)$$

$$M_A = -1,185.10^{-5}.T_{eb}^3 + 2,657.10^{-2}.T_{eb}^2 - 18,27.T_{eb} + 4202,995 \quad (130)$$

B- Partie calcul.

Des résultats de calcul sont donnés à titre d'exemple, pour trois corps purs, un mélange ternaire et quatre fractions pétrolières, dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre précédent. Les résultats de l'exécution de *PROPRI* et 2 sont donnés dans le tableau suivant:

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	-Riazi - Daubert(1980)	178,91	5,0	186,73	9,6
	-Riazi - Daubert(1985)	169,57	-0,4	167,14	-1,9
	-Riazi	180,49	5,9	183,43	7,8
	-Lee - Kesler	183,64	7,8	187,00	9,8
	-Huang	179,42	5,3	183,41	7,7
	-Aspen (1977)	134,03	-21,3	--	--
	-Penn - State	188,06	10,4	--	--

Valeur exp.	170,341				
C ₇ H ₁₄	-Riazi - Daubert(1980)	98,23	0,04	97,74	-0,4
	-Riazi - Daubert(1985)	103,51	5,4	103,30	5,2
	-Riazi	111,18	13,2	110,91	12,9
	-Lee - Kesler	102,12	4,0	100,00	1,8
	-Huang	102,50	4,4	102,07	3,9
	-Aspen (1977)	100,39	2,2	--	--
	-Penn - State	98,64	0,4	--	--
Valeur exp.	98,190				
C ₇ H ₈	-Riazi - Daubert(1980)	90,34	-1,9	91,63	-0,5
	-Riazi - Daubert(1985)	96,42	4,6	98,21	6,6
	-Riazi	105,94	14,9	107,09	16,2
	-Lee - Kesler	96,09	4,3	97,00	5,3
	-Huang	93,65	1,6	95,30	3,4
	-Aspen (1977)	102,25	10,9	--	--
	-Penn - State	91,93	-0,2	--	--
Valeur exp.	92,142				
Mélange terneaire	-Riazi - Daubert(1980)	115,31	2,8	119,21	6,2
	-Riazi - Daubert(1985)	118,75	5,8	117,01	4,2
	-Riazi	125,64	12,0	126,66	12,8
	-Lee - Kesler	120,57	7,4	122,30	8,9
	-Huang	119,35	6,3	121,22	8,0
	-Aspen (1977)	108,31	-3,5	--	--
	-Penn - State	117,45	4,6	--	--
Valeur exp.	112,216				

F.P.n° 2	-Riazi - Daubert(1980)	101,54	1,0	103,02	2,5
	-Riazi - Daubert(1985)	101,79	1,3	99,62	-0,9
	-Riazi	111,55	10,9	111,35	10,8
	-Lee - Kesler	103,66	3,1	104,02	3,5
	-Huang	104,36	3,8	104,38	3,8
	-Aspen (1977)	99,00	-1,5	--	--
	-Penn - State	101,18	0,6	--	--
Valeur exp.	100,53				
F.P.n° 25	-Riazi - Daubert(1980)	114,79	2,6	115,33	3,0
	-Riazi - Daubert(1985)	113,72	1,6	112,12	0,2
	-Riazi	122,83	9,7	122,47	9,4
	-Lee - Kesler	118,00	5,4	117,36	4,9
	-Huang	117,43	4,9	117,04	4,6
	-Aspen (1977)	105,28	-5,9	--	--
	-Penn - State	115,83	3,5	--	--
Valeur exp.	111,92				
F.P.n° 28	-Riazi - Daubert(1980)	90,23	6,2	88,96	4,7
	-Riazi - Daubert(1985)	82,48	-2,9	82,78	-2,6
	-Riazi	98,00	15,3	97,64	14,9
	-Lee - Kesler	88,02	3,6	87,46	2,9
	-Huang	89,79	5,6	89,05	4,8
	-Aspen (1977)	90,28	6,2	--	--
	-Penn - State	87,53	2,9	--	--
Valeur exp.	85,00				

F.P.n°30	-Riazi - Daubert(1980)	123,51	-3,5	127,17	-0,6
	-Riazi - Daubert(1985)	124,21	-2,9	121,86	-4,8
	-Riazi	131,74	2,9	132,45	3,5
	-Lee - Kesler	128,28	0,2	129,32	1,0
	-Huang	126,86	-0,9	128,27	0,2
	-Aspen (1977)	110,81	-13,4	--	--
	-Penn - State	126,09	-1,5	--	--
Valeur exp.	128,00				

Remarques:

L'erreur calculée est un erreur relative, comme celle calculée dans le chapitre précédent.

Valeur exp. : représente la valeur expérimentale.

F.P. : représente la fraction pétrolière.

Commentaire:

En admettant une erreur ($\leq 5\%$), les corrélations de RIAZI-DAUBERT (80 + 85) sont recommandées, lorsque *PROPRI* est exécuté pour les corps purs. Ces mêmes corrélations, ainsi que la corrélation de PENN-STATE sont bonnes dans le cas des mélanges et des fractions pétrolières moyennes.

L'exécution de *PROPR2* montre que la composition n'améliore pas grand chose dans la prédiction de la propriété.

*Exécution *PROPRI* pour les fractions lourdes:

De nouvelles fractions, autres que celles citées dans le chapitre précédent, vont-être considérées dans ce chapitre; leurs caractéristiques principales sont données dans le tableau suivant:

Fraction n°	Teb (°C)	Sg (60/60°F)
5	134,0	0,7680
8	174,0	0,7700
11	225,0	0,7970
13	285,0	0,8222
14	305,0	0,8347
17	365,0	0,8539
34	235,0	0,8174
35	281,0	0,8431
36	309,7	0,8493

Les résultats pour des fractions lourdes sont donnés ci-dessous:

Fraction n°	Corrélations utilisées	Valeur calculée	erreur
11	-Riazi - Daubert(1980)	175,56	17,2
	-Riazi - Daubert(1985)	175,58	17,2
	-Riazi	181,94	21,5
	-Lee - Kesler	184,88	23,4
	-Huang	179,23	19,6
	-Aspen (1977)	137,06	-8,5
	-Penn - State	185,96	24,1
Valeur exp.	149,79		
13	-Riazi - Daubert(1980)	218,35	10,0
	-Riazi - Daubert(1985)	222,06	11,8
	-Riazi	228,99	15,3
	-Lee - Kesler	234,98	18,3
	-Huang	223,36	12,5
	-Aspen (1977)	159,83	-19,5
	-Penn - State	236,68	19,2
Valeur exp.	198,54		

14	-Riazi - Daubert(1980)	232,31	-4,2
	-Riazi - Daubert(1985)	239,38	-1,3
	-Riazi	246,24	1,5
	-Lee - Kesler	252,76	4,2
	-Huang	238,4	-1,7
	-Aspen (1977)	168,23	-30,6
	-Penn - State	253,73	4,6
Valeur exp.	242,52		
17	-Riazi - Daubert(1980)	281,97	-10,9
	-Riazi - Daubert(1985)	313,99	-0,8
	-Riazi	310,20	-2,0
	-Lee - Kesler	314,74	-0,6
	-Huang	297,56	-6,0
	-Aspen (1977)	196,17	-38,0
	-Penn - State	314,11	-0,8
Valeur exp.	316,58		

Commentaire.

On remarque que pour les fractions lourdes, l'erreur est moins bonne que celle pour les fractions légères. Les corrélations recommandées sont toujours les mêmes, avec des erreurs plus élevées (erreur moyenne d'environ 8%).

4.3. La viscosité.

A- Partie théorique.

4.3.1. Définition.

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent l'une contre l'autre. Cette résistance est proportionnelle au gradient de la vitesse en direction de la normale à l'écoulement du fluide.

On distingue trois types de viscosités: dynamique, cinématique et conventionnelle.

L'unité de la viscosité dynamique, notée μ est le Poise (P).

La viscosité cinématique ν est définie comme étant le rapport de la viscosité dynamique μ à la densité d , exprimée en stokes (st):

$$\nu = \mu/d \quad (\text{st} = \text{cm}^2/\text{s}) \quad (131)$$

La viscosité conventionnelle, en usage dans l'industrie du raffinage, s'exprime par le temps d'écoulement d'un volume déterminé de produit depuis un appareil normalisé. Elle est exprimée en Second Saybolt (SSU) ou en Second Redwood, suivant le viscosimètre utilisé.

La viscosité est très sensible aux variations de la température; on doit donc toujours indiquer la température de l'essai.

La viscosité est un critère particulièrement important pour apprécier les qualités de pompabilité des produits et pour définir le type d'écoulement dans les canalisations. Dans le cas des huiles de graissage, la viscosité est une spécification de premier ordre, puisqu'elle conditionne les qualités requises pour la lubrification.

4.3.2. Détermination expérimentale.

La détermination de la viscosité est couverte par une norme Française unique NFT60-100, alors que les normes ASTM se décomposent en:

- Viscosité cinématique: D445.
- Saybolt test : D88.
- Tables de conversion : D666 et D446.

Les méthodes de détermination de la viscosité varient selon que le fluide à analyser soit un gaz ou un liquide.

** Cas d'un fluide gazeux:

Parmi les appareils les plus utilisés dans ce cas, on distingue les viscosimètres à tube capillaire

et les viscosimètres à disque oscillant.

**** Cas d'un liquide:**

L'essai fait l'objet des normes Françaises NFT60-100 et Américaines ASTM, D445-65.

La méthode dans cet essai consiste à mesurer le temps d'écoulement d'une quantité de produit, soit à travers un tube calibré, soit à travers un orifice calibré. Compte tenu des caractéristiques du viscosimètre, il existe une relation entre le temps d'écoulement et la valeur de la viscosité.[35]

$$\nu = C.t - B/t \quad (132)$$

où: ν : viscosité cinématique, mm²/s (Centistokes: Cst).

t : temps d'écoulement observé, en secondes.

C,B: constantes de vitesse.

Le "Bureau of Standards" donne la relation empirique suivante:

$$\nu = 0,219.t - 149,7/t \quad (133)$$

Les viscosimètres les plus utilisés dans ce cas sont des viscosimètres capillaires d'OSTWALD et d'UBBELHODE.

4.3.3. Méthodes d'estimation de la viscosité.

**** Cas des gaz.**

4.3.3.1. Corps purs gazeux.

*** Théorie cinétique élémentaire:[10]**

Cette théorie a été établie par CHAPMAN et ENSKOG. C'est la théorie du modèle gazeux élémentaire qui suppose que toutes les molécules sont des sphères rigides, sans interactions, de diamètre σ et de masse M, se déplaçant de façon aléatoire à la vitesse u.[36]. L'équation de la vitesse est

$$\mu = 2,669 \times \frac{(M T)^{1/2}}{\sigma^2} \quad (134)$$

où: μ : viscosité absolue, en μ Pa.s

M: masse molaire.

T:température absolue.

σ : diamètre de la sphère dure (Å).

En réalité, les molécules sont soumises à des forces intermoléculaires. Elles s'attirent et se

repoussent. Leur viscosité suit alors une loi de la forme:

$$\mu = 2,669 \times \frac{(M T)^{1/2}}{\Omega \sigma^2} \quad (135)$$

où: Ω : intégrale de collision qui est fonction de la température pour les différents potentiels intermoléculaires.

Il existe plusieurs équations basées sur cette loi qui permettent d'estimer la viscosité des corps purs gazeux. D'autres équations sont basées sur la loi des états correspondants, comme c'est le cas pour l'équation de THODOS et al., citée par PRAUSNITZ [10].

4.3.3.2. Mélanges gazeux.

Plusieurs équations ont été établies pour tenir compte de la variation de la viscosité pour des mélanges. Il existe des lois de mélange basées sur la théorie cinétique élémentaire de CHAPMAN-ENSKOG, ainsi que d'autres basées sur la loi des états correspondants.

Toutes les corrélations utilisées pour les corps purs peuvent être utilisées pour les mélanges, en déterminant bien sûr les propriétés de mélange: M , P_c , T_c ,

**** Cas des liquides.**

4.3.3.3. Corps purs liquides.

Pour différentes familles d'hydrocarbures, les viscosités des corps purs sont données dans des tables ou sur des abaques. La viscosité peut aussi être estimée à partir de corrélations. La viscosité des liquides n'a pas de fondement théorique, comme pour la viscosité des gaz. Des techniques d'estimation de la viscosité des liquides sont donc empiriques.[10]

4.3.3.3.1. Effet de la température sur la viscosité des liquides:[10]

- A faible température, la loi qui permet de décrire la variation de la viscosité des liquides est l'équation d'ANDRADE (quand la température est comprise entre le point d'ébullition et le point de congélation):

$$\mu_L = A \cdot \exp(B/T) \quad (136)$$

où: μ_L : viscosité du liquide.

A et B : constantes déterminées empiriquement, connaissant deux valeurs de μ_L à deux températures différentes.

- A haute température, l'équation de LETSOU-STIEL, citée par PRAUSNITZ [10], est utilisée:

$$(\mu_L \cdot \xi) = (\mu_L \cdot \xi)^{(0)} + \omega \cdot (\mu_L \cdot \xi)^{(1)} \quad (137)$$

où: μ_L : viscosité du liquide, en CP.

ω : facteur acentrique.

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{(M^{1/2} \cdot P_c^{2/3})} \quad (138)$$

où: P_c et T_c : pression et température critiques, en atm et °K, resp.

Pour les valeurs de $(\mu_L \cdot \xi)^{(0)}$ et $(\mu_L \cdot \xi)^{(1)}$, on distingue deux cas:

* Pour $0,76 \leq Tr \leq 0,98$:

$$(\mu_L \cdot \xi)^{(0)} = 0,015174 - 0,02135 \cdot Tr + 0,0075 \cdot Tr^2 \quad (139)$$

$$(\mu_L \cdot \xi)^{(1)} = 0,042552 - 0,07674 \cdot Tr + 0,034 \cdot Tr^2 \quad (140)$$

* Pour $Tr > 0,98$:

$$(\mu_L \cdot \xi) = 0,00072 \text{ à } 0,00078.$$

4.3.3.3.2. Estimation de la viscosité des corps purs liquides à basse température:

Pour $Tr \leq 0,75 - 0,80$, plusieurs corrélations ont été proposées; elles sont empiriques et les erreurs sont relativement élevées. Parmi celles-ci nous citerons: les corrélations d'ORRICK-ERBAR et de THOMAS citées par PRAUSNITZ[10], et la corrélation d'ANDRADE modifiée, donnée ci-dessous:

** Corrélation d'ANDRADE modifiée:[41]

Cette équation est aussi appelée équation de VOGEL. Elle est valable pour les n-alcanes liquides, pour le même domaine de température réduite. L'expression suivante a été proposée:

$$\log (\mu_L) = A \left(-\frac{1}{B} + \frac{1}{T+C} \right) \quad (141)$$

où: μ_L : viscosité dynamique, en Pa.s.10³.

T : température, en °K.

$$A = 145,73 + 99,01 \cdot N + 0,83 \cdot N^2 - 0,125 \cdot N^3 \quad (142)$$

$$B = 30,48 + 34,01 \cdot N - 1,23 \cdot N^2 - 0,017 \cdot N^3 \quad (143)$$

$$C = -3,07 - 1,99 \cdot N \quad (144)$$

N : nombre d'atomes de carbone.

L'écart moyen est de 3%. l'écart maximal est de 10%.

4.3.3.4. Mélange de corps purs liquides.

* Equations générales de pondération:[10]

La viscosité est une propriété non additive. En effet, la base fluide a une action prédominante qui donne au mélange une viscosité inférieure à celle obtenue par une pondération en volume. Différentes méthodes ont été proposées pour estimer la viscosité d'un mélange de composition quantitative et qualitative connue. Les équations générales de pondération sont de la forme:

$$f(\mu_m)_L = \sum_i \sum_j X_i X_j \cdot f(\mu_{ij})_L \quad (145)$$

ou bien:

$$f(\mu_m)_L = \sum_i X_i \cdot f(\mu_i)_L \quad (146)$$

Avec: $f(\mu)_L$: peut-être μ_L , $\ln(\mu_L)$, $1/\mu_L$, etc...

X_i , X_j : fractions molaires, volumiques ou massiques des constituants i et j du liquide.

4.3.3.5. Fractions pétrolières.

La viscosité des fractions pétrolières liquides est en relation étroite avec la masse molaire et la structure chimique de sorte que HOUGEN et WATSON ont proposé une corrélation en fonction de la température moyenne d'ébullition T_{mav} et la densité: figure (8).

En supposant l'additivité de la viscosité des fractions pétrolières par famille d'hydrocarbures présents dans la fraction, connaissant la composition X_P , X_N et X_A de cette fraction, on peut écrire alors:

$$\mu = \mu_P \cdot X_P + \mu_N \cdot X_N + \mu_A \cdot X_A \quad (147)$$

où: les indices P, N, A désignent resp. les familles des paraffines, naphthènes et aromatiques.

Des corrélations ont été proposées pour l'estimation de la viscosité des fractions pétrolières. Les plus connues sont données ci-dessous:

4.3.3.5.1. Corrélation de BEG-AMIN-HUSSAIN:[37]

Ces auteurs proposent une équation donnant la viscosité cinématique ν (en centistokes) à une température T, en fonction de la température moyenne d'ébullition T_{mav} ($^{\circ}K$) et de la densité API:

* Pour $200 \leq T_{eb} \leq 850^{\circ}F$ et pour une température T comprise entre 100 et $400^{\circ}F$:

$$\nu = A \cdot \exp(B/T) \quad (148)$$

$$\text{Avec: } A = -0,0339 \cdot (\text{API})^{0,165} + 0,241 \cdot (T_{eb}/B) \quad (149)$$

$$B = \exp(5,471 + 0,000342 \cdot \text{Teb}) \quad (150)$$

Cette corrélation donne une erreur d'environ 7,4%.

4.3.3.5.2. Corrélation d'ABBOTT et al.:[38]

Cette corrélation donne les viscosités cinématiques (v_{100} et v_{210}) à 100 et 210°F, en Cst, en fonction du facteur de caractérisation: Kuop (K), et de la densité API.

$$\log (v_{100}) = 4,39371 - 1,94733 \cdot K + 0,12769 \cdot K^2 + 3,269 \cdot 10^{-4} \cdot \text{API}^2 - 1,18246 \cdot 10^{-2} \cdot K \cdot \text{API} + \frac{0,171617 \cdot K^2 + 10,9943 \cdot \text{API}}{\text{API} + 50,3642 - 4,78231 \cdot K} + \frac{9,50663 \cdot 10^{-2} \cdot \text{API} - 0,860216 \cdot K \cdot \text{API}}{\text{API} + 50,3642 - 4,78231 \cdot K} \quad (151)$$

$$\log (v_{210}) = -0,463634 - 0,166532 \cdot \text{API} + 5,13447 \cdot 10^{-4} \cdot \text{API}^2 - 8,48995 \cdot 10^{-3} \cdot \text{API} + \frac{8,0325 \cdot 10^{-2} \cdot K + 1,24899 \cdot \text{API} + 0,19768 \cdot \text{API}^2}{\text{API} + 26,786 - 2,6296 \cdot K} \quad (152)$$

4.3.3.5.3. Corrélations de ZIDELKHEIR-CHITOUR:[16]

Ces auteurs donnent une méthode de contribution de groupe pour l'estimation de la viscosité dynamique μ (CP) de chaque famille d'hydrocarbure: Paraffine (P), Naphtène (N), Oléphine (O) et Aromatique (A), en fonction du nombre de carbone N , à partir de n-Héxane ($N=6$):

$$\mu_P = -0,045 + 0,063 \cdot N - 0,0066 \cdot N^2 + 0,00093 \cdot N^3 \quad (153)$$

$$\mu_N = 0,583 - 0,0834 \cdot N + 0,0056 \cdot N^2 + 0,00077 \cdot N^3 \quad (154)$$

$$\mu_O = -0,229 + 0,143 \cdot N - 0,0193 \cdot N^2 + 0,00163 \cdot N^3 - 1,611 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \quad (155)$$

$$\mu_A = 0,845 - 0,11 \cdot N + 0,00696 \cdot N^2 + 0,000431 \cdot N^3 + 1,098 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \quad (156)$$

4.3.3.5.4. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour les fractions légères (température d'ébullition $\text{Teb} < 200^\circ \text{C}$), ces auteurs proposent les équations suivantes, pour la prédiction de la viscosité dynamique (Cpoise) de chaque famille d'hydrocarbures:

$$\mu_P = -1,56.10^{-11}.Teb^5 + 8,94.10^{-9}.Teb^4 - 1,83.10^{-6}.Teb^3 + 1,87.10^{-4}.Teb^2 + 67,33.10^4.Teb + 0,295 \quad (157)$$

$$\mu_N = 1,15.10^9.Teb^5 - 7,11.10^{-7}.Teb^4 + 1,71.10^{-4}.Teb^3 - 0,02.Teb^2 + 1,081.Teb - 21,61 \quad (158)$$

$$\mu_A = -9,06.10^9.Teb^4 + 4,22.10^6.Teb^3 - 6,38.10^4.Teb^2 + 0,036.Teb + 0,0046 \quad (159)$$

où: Teb : en °C.

4.3.3.5.5. Corréaltions de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fractions lourdes (Teb > 200° C), ces deux auteurs proposent les corrélations suivantes:

$$\mu_P = 17,21.10^{-7}.Teb^3 - 1,35.10^{-3}.Teb^2 - 27,92.10^{-2}.Teb + 288,3 \quad (160)$$

$$\mu_O = 20,64.10^{-7}.Teb^3 - 1,87.10^{-3}.Teb^2 - 45,75.10^{-3}.Teb + 263,0 \quad (161)$$

$$\mu_N = 37,1.10^{-7}.Teb^3 - 5,41.10^{-4}.Teb^2 + 2,48.Teb - 335,3 \quad (162)$$

$$\mu_A = -1,36.10^5.Teb^3 + 2,93.10^2.Teb^2 - 20,67.Teb + 4802,13 \quad (163)$$

où: μ : viscosité dynamique, en Centipoise (CP).

Teb : température d'ébullition, en °K.

4.3.3.5.6. Algorithme de TWU:[39]

Cet algorithme utilise les n-alcanes comme référence, et la température moyenne d'ébullition Teb, la specific gravity Sg(60/60° F) comme paramètres. Il est applicable jusqu'aux températures de 1800°K et un° API d'environ -30. L'algorithme est:

$$1^\circ/. \alpha = 1 - [a + b.10^{-3}.Teb + c.10^{-7}.Teb^2 - d.10^{-10}.Teb^3 + e.10^{28}.Teb^{-13}] \quad (164)$$

avec: a = 0,533272 ; b = 0,191017 ; c = 0,779681 ; d = -0,283476 ; e = 0,959468.

$$2^\circ/. V_2^\circ = \exp(a - b.\alpha + c.\alpha^2 - d.\alpha^4) - 1,5 \quad (165)$$

avec: a = 4,73227 ; b = 27,0975 ; c = 49,4491 ; d = 50,4706.

et

$$V_1^\circ = \exp[0,801621 + 1,371179.Ln(V_2^\circ)] \quad (166)$$

$$3^\circ/. x = |1,99873 - 56,7394.(Teb)^{-1/2}| \quad (167)$$

$$4^\circ/. Sg^\circ = a + b.\alpha + c.\alpha^3 + d.\alpha^{12} \quad (168)$$

avec: a = 0,843593 ; b = -0,128624 ; c = 3,36159 ; d = -13749,5.

$$5^\circ/. \delta = (Sg - Sg^\circ).(1,49546 - Sg) \quad (169)$$

$$h = (-21,6364 + 844,687.(Teb)^{-0,5}).\delta - (458,199 - 7543.(Teb)^{-0,5}).\delta^2 \quad (170)$$

$$6^\circ/. \Delta Sg = \delta \cdot (1 + 2.h)^2 \cdot (1 - 2.h)^{-2} \quad (171)$$

Pour les fractions pétrolières, les étapes 5°/. et 6°/. sont éliminées et nous avons:

$$\Delta Sg = Sg - Sg''.$$

$$7^\circ/. f_2 = x \cdot \Delta Sg - (21,1141 \cdot \Delta Sg^2 \cdot (Teb)^{-0,5}) \quad (172)$$

$$8^\circ/. f_1 = (1,33932 \cdot x \cdot \Delta Sg) - (21,1141 \cdot \Delta Sg^2 \cdot Teb^{-0,5}) \quad (173)$$

9°/.

$$V_1 = \exp \left[\text{Ln} \left(V_1'' + \frac{450}{Teb} \right) \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot f_1}{1 - 2 \cdot f_1} \right)^2 \right] - \frac{450}{Teb} \quad (174)$$

$$V_2 = \exp \left[\text{Ln} \left(V_2'' + \frac{450}{Teb} \right) \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot f_2}{1 - 2 \cdot f_2} \right)^2 \right] - \frac{450}{Teb} \quad (175)$$

V_1 et V_2 sont les viscosités cinématiques respectives, à 100 et 210° F.

$$10^\circ/. Z_1 = V_1 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84 \cdot V_1 - 0,51 \cdot V_1^2) \quad (176)$$

$$Z_2 = V_2 + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84 \cdot V_2 - 0,51 \cdot V_2^2) \quad (177)$$

$$11^\circ/. B = [\text{Ln}(\text{Ln}Z_1) - \text{Ln}(\text{Ln}Z_2)] \cdot (\text{Ln}T_1 - \text{Ln}T_2)^{-1} \quad (178)$$

$$12^\circ/. Z = \exp[\exp(\text{Ln}(\text{Ln}Z_i) + B \cdot (\text{Ln}T - \text{Ln}T_i))] \quad (179)$$

$$13^\circ/. V_T = Z - 0,7 - \exp(-a - b \cdot (Z - 0,7) + c \cdot (Z - 0,7)^2 - d \cdot (Z - 0,7)^3) \quad (180)$$

avec: $a = 0,7487$; $b = 3,295$; $c = 0,6119$; $d = 0,3193$.

V_T : viscosité du corps à une température T (en °R) dont la température d'ébullition est Teb , la specific gravity est Sg (60/60° F).

Remarque: Cet algorithme est applicable pour les corps purs comme pour les fractions pétrolières.

B- Partie calcul.

Des exemples de calcul à partir de l'exécution de PROPR1 et 2 pour la viscosité cinématique des corps purs, d'un mélange et de fractions pétrolières liquides sont donnés dans le tableau suivant. L'erreur calculée est une erreur relative.

Corps	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	-Abbott et al.	0,0827	-94,5	0,0200	98,7
	-Twu	2,7845	84,2	2,5327	67,5
	-Beg-Amin-Hussain	1,2093	-20,0	1,1017	-27,1
	-Kitous et Bouamra	--	--	44,92	>>
Valeur exp.	1,512				
C ₇ H ₁₄	-Abbott et al.	0,2157	-65,1	0,2109	-65,9
	-Twu	0,6226	0,58	0,6268	1,3
	-Beg-Amin-Hussain	0,6530	5,5	0,6575	6,2
	-Kitous et Bouamra	--	--	--	--
Valeur exp.	0,619				
C ₇ H ₈	-Abbott et al.	0,1731	-69,0	0,1626	-70,9
	-Twu	0,7982	42,9	0,7859	40,7
	-Beg-Amin-Hussain	0,8167	46,2	0,7989	43,1
	-Kitous et Bouamra	--	--	0,6228	11,5
Valeur exp.	0,5584				
Mélange ternaire	-Abbott et al.	0,1407	-82,4	0,1940	-75,8
	-Twu	0,9370	16,9	0,8997	12,2
	-Beg-Amin-Hussain	0,7820	-2,4	0,7447	-7,1
	-Kitous et Bouamra	--	--	--	--
Valeur exp.	0,8017				
F.P.n°2	-Abbott et al.	0,3028	-74,5	0,3350	-71,8
	-Twu	0,5331	-55,2	0,5290	-55,5
	-Beg-Amin-Hussain	0,5805	-51,2	0,5695	-52,1
	-Kitous et Bouamra	--	--	0,8847	-25,6
Valeur exp.	1,19				

F.P.n°33	-Abbott et al.	0,0002	-99,8	0,1000	-90,4
	-Twu	1,8126	69,0	1,7345	65,1
	-Beg-Amin-Hussain	1,0265	-2,3	0,9662	-8,0
	-Kitous et Bouamra	--	--	--	--
Valeur exp.	1,0505				

Remarques:

L'erreur calculée dans ce cas est une erreur relative. La viscosité est estimée en Centistokes.

Valeur exp. : représente la valeur expérimentale.

F.P. : représente la fraction pétrolière.

* Pour les fractions lourdes l'exécution de PROPR1 donne les résultats suivants:

Fraction n°	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur
34	-Abbott et al.	0,2708	-86,6
	-Twu	4,3065	>100
	-Beg-Amin-Hussain	1,6393	-19,1
Valeur exp.	2,0268		
35	-Abbott et al.	0,5210	-85,4
	-Twu	10,3809	>100
	-Beg-Amin-Hussain	2,4669	-30,9
Valeur exp.	3,5720		
36	-Abbott et al.	0,6768	-87,4
	-Twu	19,2308	>100
	-Beg-Amin-Hussain	3,1021	-43,2
Valeur exp.	5,4668		

Commentaires:

* Pour les fractions moyennes, la corrélation de BEG-AMIN-HUSSAIN peut approcher la propriété, avec une erreur plus ou moins élevée. L'introduction de la composition dans ce cas,

n'améliore pas l'estimation de la propriété. Ceci est évident du fait que la propriété viscosité n'est pas une propriété additive. Les corrélations de BOUAMRA et KITOUS dans le programme **PROPR2** sont bonnes.

* Pour les fractions lourdes, l'erreur est améliorée, car la valeur de la viscosité est plus élevée. Dans les deux cas, la corrélation d'ABBOTT et al. est déconseillée.

En fin, nous remarquons qu'il n'existe pas de corrélations qui permettent l'estimation de la viscosité avec une erreur faible. Celles de TWU et de BEG-AMIN-HUSSAIN sont les seules qui permettent d'approcher cette propriété.

4.4. Le volume molaire.

A- Partie théorique.

4.4.1. Définition.

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

4.4.2. Le volume molaire des gaz.

4.4.2.1. Corps purs.

Le comportement des corps purs est régi par les équations d'état. Dans le cas des gaz parfaits (pression très faible), l'équation d'état applicable est celle des gaz parfaits:

$$P.V = n.R.T \quad (181)$$

où: R : est la constante des gaz parfaits.

Le volume molaire dans ce cas est calculé par cette loi, à des conditions bien précises de température et de pression.

Pour les gaz réels, les équations d'état sont très nombreuses. Le volume molaire dans ce cas, est estimé:

* soit par des tables, selon l'équation:

$$P.V. = Z.n.R.T \quad (182)$$

Cette dernière nécessite la connaissance des propriétés critiques;

* soit par les autres équations d'état.

4.4.2.2. Mélanges de gaz.[10]

Pour estimer le volume molaire de mélange d'hydrocarbures gazeux (y compris les hydrocarbures contenant des composés associés tels que: CO₂, H₂S), les équations d'état: BWR, Lee-Erbar-Edmister, SRK et Lee-Kesler sont efficaces et recommandées.

4.4.2.3. Méthodes d'estimation du volume molaire des hydrocarbures liquides.

4.4.2.3.1. Corps purs liquides.

Plusieurs corrélations existent pour l'estimation du volume molaire des corps purs liquides, et sont toutes basées sur la méthode de contribution de groupe. Les plus connues et les plus utilisées sont citées-après:

1- Méthode additive de SCHROEDER:[10]

SCHROEDER a suggéré une méthode additive simple pour l'estimation du volume molaire à la

température normale d'ébullition. Celle-ci consiste à compter le nombre d'atomes de carbone de H, O, N d'ajouter un (01) pour chaque double liaison, et de multiplier la somme par 7. Le résultat donnera le volume molaire en $\text{cm}^3/\text{g.mole}$. Cette règle est très pratique et les écarts ne sont que de 3 à 4%.

2- Méthode de TYN-CALUS:[10]

Cette équation n'est pas applicable aux gaz permanents à bas point d'ébullition (H_2 , He, Ar, Kr) et quelques composés phosphorés et azotés polaires (HCN , PH_3). L'équation est:

$$V_m = 0,285 \cdot V_c^{1,048} \quad (183)$$

où: V_m : volume molaire à la température normale d'ébullition, en $\text{cm}^3/\text{g.mole}$.

V_c : volume critique, en $\text{cm}^3/\text{g.mole}$.

L'erreur est d'environ 3%.

Il existe aussi des méthodes basées sur la contribution de groupe, la plus connue est celle de SCHOTTE[42]. Le volume molaire d'un corps quelconque peut aussi être estimé à partir de sa définition: $V_m = M/d$; où: M est la masse molaire et d est la densité du corps considéré.

4.4.2.3.2. Mélange d'hydrocarbures.

Le volume molaire est une propriété additive:[43]

$$(V_m)_{liq} = \sum_i X_i \cdot (V_m)_i \quad (184)$$

où: X_i : fraction molaire du constituant i .

$(V_m)_i$: volume molaire du constituant i .

Le volume du liquide saturé, comme pour la densité saturée ρ_s d'un mélange d'hydrocarbure peut aussi être estimé par les corrélations citées pour la densité du liquide saturé ($\rho_s = 1/V_m^s$) en utilisant les lois d'additivité correspondantes.

4.4.2.3.3. Fractions pétrolières.

1- Loi d'additivité:[32]

La connaissance de la composition globale de la fraction pétrolière c.à.d. la composition en paraffines (X_p), en naphènes (X_N), et aromatiques (X_A) est suffisante pour estimer le volume molaire des fractions pétrolières connaissant le volume molaire de chaque constituant. On applique la relation classique d'additivité:

$$V_m = V_{m_p} \cdot X_p + V_{m_N} \cdot X_N + V_{m_A} \cdot X_A \quad (185)$$

Les corrélations qui existent pour l'estimation du volume molaire des fractions pétrolières sont

données ci-dessous:

2- Corrélation de RIAZI-DAUBERT:[34]

Pour $100 < T_{eb} < 850^{\circ}\text{F}$, ces auteurs proposent la corrélation suivante:

$$V_m = 7,6211 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb})^{2,1767} \cdot (S_g)^{-1,8688} \quad (186)$$

où: V_m : volume molaire, en cm^3/gmole .

T_{eb} : température d'ébullition, en $^{\circ}\text{R}$.

S_g : specific gravity 60/60 $^{\circ}\text{F}$.

3- Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Ces corrélations sont valables pour les fractions légères ($T_{eb} = 40- 200^{\circ}\text{C}$). Elles donnent le volume molaire (en cm^3/gmole) en fonction de la masse molaire et de la température d'ébullition (en $^{\circ}\text{C}$):

$$V_{m_P} = 0,5689 \cdot M + 0,289 \cdot T_{eb} + 64,6409 \quad (187)$$

$$V_{m_N} = 0,5818 \cdot M + 0,3098 \cdot T_{eb} + 38,6534 \quad (188)$$

$$V_{m_A} = 0,5933 \cdot M + 0,3435 \cdot T_{eb} + 14,1665 \quad (189)$$

4- Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Ces corrélations sont valables pour les fractions lourdes appartenant au domaine de température: $T_{eb} > 200^{\circ}\text{C}$.

$$V_{m_P} = 17,59 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 6,24 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb}^2 + 15,28 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 171,8 \quad (190)$$

$$V_{m_O} = 21,34 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^2 + 30,49 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 128,6 \quad (191)$$

$$V_{m_N} = 38,04 \cdot 10^{-7} \cdot T_{eb}^3 - 4,25 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^2 + 2,105 \cdot T_{eb} - 245,9 \quad (192)$$

$$V_{m_A} = -8,803 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 + 2,11 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb}^2 - 14,899 \cdot T_{eb} + 3513,57 \quad (193)$$

où: T_{eb} : température d'ébullition, en $^{\circ}\text{K}$.

B- Partie calcul

L'exécution de *PROPR1* et *PROPR2* pour les corps purs, mélange ternaire et fractions pétrolières cités dans les chapitres précédents, pour le calcul du volume molaire, donne les résultats

suivants. L'erreur calculée est une erreur relative.

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	-rapport M/d	237,60	4,4	258,64	13,7
	-Riazi-Daubert	236,52	3,9	255,87	12,5
	-Bouamra et Kitous	--	--	236,03	3,7
Valeur exp.	227,501				
C ₇ H ₁₄	-rapport M/d	127,41	-0,5	126,15	-1,5
	-Riazi-Daubert	129,63	1,2	128,44	0,3
	-Bouamra et Kitous	--	--	127,56	-0,4
Valeur exp.	128,09				
C ₇ H ₈	-rapport M/d	103,6	-2,5	106,56	0,3
	-Riazi-Daubert	107,2	0,9	110,03	3,5
	-Bouamra et Kitous	--	--	106,53	0,2
Valeur exp.	106,272				
Mélange ternaire	-rapport M/d	148,66	-0,4	159,65	6,9
	-Riazi-Daubert	150,58	0,8	160,76	7,7
	-Bouamra et Kitous	--	--	156,13	4,6
Valeur exp.	149,32				
F.P.n° 2	-rapport M/d	140,40	-1,6	145,23	1,8
	-Riazi-Daubert	141,65	-0,7	146,06	2,4
	-Bouamra et Kitous	--	--	142,53	-0,07
Valeur exp.	142,63				
F.P.n° 28	-rapport M/d	138,47	6,0	134,81	3,2
	-Riazi-Daubert	138,55	6,1	135,13	3,5
	-Bouamra et Kitous	--	--	131,94	1,0
Valeur exp.	130,58				

F.P.n° 30	-rapport M/d	162,55	-3,6	173,13	2,7
	-Riazi-Daubert	163,90	-2,8	173,65	2,9
	-Bouamra et Kitous	--	--	167,13	-0,9
Valcur exp.	168,63				

Commentaire:

Dans le cas du volume molaire, les équations utilisées sont bonnes, aussi bien pour les corps purs que pour les fractions pétrolières. Dans le cas de *PROPR2*, les équations de Bouamra et Kitous sont recommandées.

4.5. La tension superficielle.

A- Partie théorique.

4.5.1. Définition.

L'estimation de la tension superficielle des systèmes gaz-huile (ou mélanges de fractions pétrolières) est très important dans le design des réservoirs. La tension superficielle est nécessaire pour prédire la pression capillaire d'un hydrocarbure dans un solide poreux. Elle influence aussi la perméabilité relative des phases gaz-liquides.

Par définition, la tension superficielle, notée γ est le rapport de l'énergie nécessaire pour augmenter la surface libre d'un liquide à l'augmentation de l'aire de cette surface.

4.5.2. Méthodes de mesure de la tension superficielle.

La tension superficielle est une grandeur qui peut-être déterminée au laboratoire. Il existe plusieurs méthodes de détermination de la tension superficielle. On distingue:

- Méthodes basées sur la forme des gouttes.
- Méthodes basées sur le poids et le volume de la goutte.
- Méthodes de mesure de la force nécessaire pour former un ménisque cylindrique.
- Méthode d'étude de la lumière diffusée par les ondes de surface.
- Méthode d'arrachement de l'anneau, qui est le principe du tensiomètre électronique, le plus utilisé pour cette mesure.

L'essai de détermination de la tension superficielle fait l'objet de la norme D971-50.

* Pour beaucoup de liquides organiques (à $0,45 < Tr < 0,6$), la tension superficielle varie entre 20 et 40 dynes/cm.

* La tension superficielle de l'eau est de 72,8 dynes/cm à 20° C.

* Pour les métaux liquides, la tension superficielle est comprise entre 300 et 600 dynes/cm.

4.5.3. Méthodes d'estimation de la tension superficielle.

4.5.3.1. Corps purs.

Il existe deux types de corrélations pour l'estimation de la tension superficielle des corps purs: des corrélations de contribution de groupe et des méthodes basées sur la loi des états correspondants.

4.5.3.1.1. Corrélation de Mac-LEOD-SUGDEN(1923):[10]

C'est la corrélation la plus connue. Il s'agit d'une méthode de contribution de groupe:

$$\gamma^{1/4} = [P] \cdot (\rho_L - \rho_V) \quad (194)$$

où: γ : tension superficielle, en dynes/cm.

ρ_L, ρ_V : masses volumiques des phases liquide et vapeur, en gmole/cm³.

[P] : parachor défini pour chaque groupement d'une molécule. [P] est un paramètre indépendant de la température. Il est estimé à partir de la structure moléculaire.

4.5.3.1.2. Equation de BROCK-BIRD:[10]

Cette corrélation est basée sur la loi des états correspondants, pour les liquides non polaires:

$$\gamma = Pc^{2/3} \cdot Tc^{1/3} \cdot Q \cdot (1 - Tr)^{11/9} \quad (195)$$

Avec:

$$Q = 0,1207 \cdot [1 + Tbr \cdot \ln Pc \cdot (1 - Tbr)^{-1}] - 0,281 \quad (196)$$

$$Tbr = Teb/Tc$$

Cette équation n'est pas applicable aux acides, aux alcools ainsi que: H₂, He. Ne liquides.

4.5.3.2. Mélanges d'hydrocarbures.

4.5.3.2.1. Corrélation de Mac-LEOD-SUGDEN:[45]

$$\gamma_m^{1/4} = \sum_i [P]_i \cdot (\rho_{Lm} \cdot X_i - \rho_{Vm} \cdot Y_i) \quad (197)$$

où: [P]_i : parachor du constituant i.

X_i, Y_i : fractions molaires du constituant i en phases liquide et vapeur.

ρ_{Lm} : masse volumique du mélange liquide, en gmole/cm³.

ρ_{Vm} : masse volumique du mélange vapeur, en gmole/cm³.

A basse pression, les termes de vapeur sont négligés, et donc:

$$\gamma_m^{1/4} = \rho_{Lm} \cdot (\sum_i X_i \cdot \gamma_i^{1/4} / \rho_{Li}). \quad (198)$$

4.5.3.2.2. Corrélation de WEINAUG-KATZ:[46]

Cette corrélation représente l'équation de SUGDEN modifiée.

$$\gamma_m^{1/4} = \sum_i [P]_i \cdot \left(\frac{X_i \cdot \rho_L}{M_L} - \frac{Y_i \cdot \rho_V}{M_V} \right) \quad (199)$$

Avec:

$$[P]_i = \frac{M_i \cdot \gamma_i^{1/4}}{\rho_{Li} - \rho_{Vi}} \quad (200)$$

γ_i : tension superficielle du constituant i calculée par l'équation de BOUNDI.

4.5.3.3. Fractions pétrolières.

4.5.3.3.1. Equation de BOUNDI:[47]

Cet auteur donne la tension superficielle γ (en dynes/cm) à une température T (°R), en fonction du Kuop, de la température critique Tc (°R).

$$\gamma = \frac{673,7}{Kuop} \cdot \left(1 - \frac{T}{Tc}\right)^{1,232} \quad (201)$$

4.5.3.3.2. Corrélation de GOMEZ:[48]

Cette corrélation est basée sur la connaissance du facteur de caractérisation Kuop (K) et la specific gravity Sg:

$$\gamma = 681,3/K \cdot (1 - 1/(13,448)^{1,7654} \cdot Sg^{2,125})^{1,2056} \quad (202)$$

où: T : température, en °K.

γ : tension superficielle, en dynes/cm.

K : facteur de caractérisation Kuop.

4.5.3.3.3. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour les fractions légères (Teb < 200°C), ces auteurs proposent des équations pour chaque famille d'hydrocarbure (Paraffines (P), Naphènes (N) et Aromatiques (A)), en fonction de la masse molaire M et de la température d'ébullition Teb (°C).

$$\gamma_P = 5,989 \cdot 10^{-2} \cdot M + 2,85 \cdot 10^{-2} \cdot Teb + 10,7115 \quad (203)$$

$$\gamma_N = 1,747 \cdot 10^{-2} \cdot M + 9,667 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 22,1297 \quad (204)$$

$$\gamma_A = 3,208 \cdot 10^{-3} \cdot M + 1,706 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 27,7928 \quad (205)$$

4.5.3.3.4. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour chaque famille d'hydrocarbure et pour les fractions lourdes (Teb > 200°C), ces auteurs proposent des corrélations en fonction de la température d'ébullition Teb (°K):

$$\gamma_P = -39,77 \cdot 10^{-9} \cdot Teb^3 + 2,88 \cdot 10^{-5} \cdot Teb^2 + 31,54 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 7,366 \quad (206)$$

$$\gamma_O = -57,59 \cdot 10^{-9} \cdot Teb^3 + 6,37 \cdot 10^{-5} \cdot Teb^2 + 74,01 \cdot 10^{-4} \cdot Teb + 13,43 \quad (207)$$

$$\gamma_N = 68,05 \cdot 10^{-10} \cdot Teb^3 - 3,57 \cdot 10^{-3} \cdot Teb^2 + 53,27 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 10,58 \quad (208)$$

$$\gamma_A = 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Teb}^3 - 3,38 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Teb}^2 + 0,32 \cdot \text{Teb} - 24,47 \quad (209)$$

4.5.3.3.5. Corrélations de ZIDEI.KHEIR-CHITOUR:[16]

Ces corrélations sont basées sur la méthode de contribution de groupe, faisant intervenir le nombre d'atomes de carbones (N), à partir de N = 6:

$$\gamma_P = -0,451 + 4,43 \cdot N - 0,28 \cdot N^2 + 0,0028 \cdot N^3 - 9,79 \cdot 10^{-5} \cdot N^4 \quad (210)$$

$$\gamma_N = 26,805 + 1,518 \cdot N - 0,069 \cdot N^2 + 0,00134 \cdot N^3 - 8,671 \cdot N^4 \quad (211)$$

$$\gamma_O = -1,261 + 4,662 \cdot N - 0,298 \cdot N^2 + 0,00907 \cdot N^3 - 0,0001 \cdot N^4 \quad (212)$$

$$\gamma_A = 8,232 + 2,535 \cdot N - 0,0508 \cdot N^2 - 0,00023 \cdot N^3 + 1,35 \cdot N^4 \quad (213)$$

Pour toutes ces corrélations, si la composition en paraffines (X_P), en naphènes (X_N), et en aromatiques (X_A) est connue, la tension superficielle est calculée à partir de la relation d'additivité classique:

$$\gamma = X_P \cdot \gamma_P + X_N \cdot \gamma_N + X_A \cdot \gamma_A \quad (214)$$

B- Partie calcul.

Les résultats de l'exécution de *PROPRI* et 2 sont donnés dans le tableau suivant. La tension superficielle est calculée en dynes/cm. L'erreur calculée est une erreur relative.

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	- Gomez	30,28	19,4	21,43	-15,5
	- Boundi	25,62	1,1	24,19	-4,6
	- Bouamra et Kitous	--	--	25,04	-1,2
Valeur exp.	25,35				
C ₇ H ₁₄	- Gomez	39,38	64,9	40,79	70,8
	- Boundi	24,25	1,5	24,43	2,3
	- Bouamra et Kitous	--	--	24,84	4,0
Valeur exp.	23,88				

C ₇ H ₈	- Gomez	85,21	> 100	78,69	>100
	- Boundi	29,19	2,3	28,62	0,3
	- Bouamra et Kitous	--	--	28,27	-0,9
Valeur exp.	28,53				
Mélange ternaire	- Gomez	40,09	63,8	32,69	33,5
	- Boundi	25,22	3,0	24,13	-1,4
	- Bouamra et Kitous	--	--	24,41	-0,3
Valeur exp.	24,48				
F.P.n° 2	- Gomez	23,85	1,1	21,92	-7,0
	- Boundi	21,91	-7,1	21,50	-8,8
	- Bouamra et Kitous	--	--	21,84	-7,4
Valeur exp.	23,58				
F.P.n° 33	- Gomez	43,95	77,9	35,73	44,6
	- Boundi	25,99	5,2	24,83	0,5
	- Bouamra et Kitous	--	--	26,55	7,5
Valeur exp.	24,70				

** Pour les fractions lourdes:

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur
F.P.n° 5	- Gomez	30,19	11,1
	- Boundi	23,91	-12,0
Valeur exp.	27,18		
F.P.n° 8	- Gomez	36,84	39,4
	- Boundi	25,77	-2,5
Valeur exp.	26,42		
F.P.n° 11	- Gomez	45,10	49,3
	- Boundi	27,76	-8,1
Valeur exp.	30,21		

F.P.n° 35	- Gomez	64,45	>100
	- Boundi	30,05	23,7
Valeur exp.	24,30		
F.P.n° 17	- Gomez	63,74	96,7
	- Boundi	31,46	-2,9
Valeur exp.	32,41		

Commentaire:

La corrélation de GOMEZ donne des erreurs élevées; cependant elle est améliorée par l'introduction de la composition (*PROPR2*).

Dans les programme *PROPRI*, aussi bien pour les corps purs que pour les fractions pétrolières la corrélation de BOUNDI est recommandée. Dans le programme *PROPR2*, les corrélations de KITOUS et BOUAMRA sont bonnes.

Pour les fractions lourdes, l'erreur est plus élevée. La corrélation de BOUNDI reste toujours bonne.

5. Propriétés spécifiques.

A- Partie théorique.

5.1. Introduction:

Dans une raffinerie, le pétrole brut est fractionné en coupes de volatilités différentes, par distillation. Chacune de ces coupes sera ensuite destinée à un mode d'utilisation bien déterminé. Par exemple, la première coupe lourde qui contient entre 15 et 21 atomes de carbone constitue le gasoil, qui sert de carburant pour les moteurs diesels (engins à faible vitesse). La coupe la plus légère est l'essence. Elle correspond à la coupe qui contient globalement des hydrocarbures ayant entre 5 et 12 atomes de carbone.

Nous devons donc nous assurer que la coupe en question a des caractéristiques qui conviennent bien à tous les emplois auxquels elle est destinée.

Chaque fraction de pétrole a ses propres spécifications. Ainsi, on définit les propriétés spécifiques du pétrole brut et de ses fractions. Ces propriétés permettent de prévoir si la coupe concernée satisfait bien aux spécifications fixées pour elle. Certaines de ces propriétés sont déterminées par des essais normalisés; d'autres sont estimées par des corrélations.

5.2. Le facteur de caractérisation Kuop:

En traçant la température d'ébullition en fonction de la densité pour chaque famille d'hydrocarbure, il a été remarqué que les hydrocarbures de la même famille se distribuent régulièrement le long des courbes caractéristiques de telle façon que cette représentation permette d'établir une classification des hydrocarbures.

NELSON, WATSON et MURPHY de la société UOP (Universal Oil Products) [1], ont proposé la formule suivante, définissant un facteur dit de caractérisation Kuop:

$$Kuop = \frac{(Teb)^{1/3}}{.Sg} \quad (215)$$

où: Teb : température d'ébullition, en °R.

La connaissance du Kuop peut donner des renseignements sur la nature des pétroles bruts:

- *- Kuop = 13: hydrocarbures paraffiniques normaux et iso.
- *- Kuop = 12: hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.
- *- Kuop = 11: hydrocarbures naphéniques ou aromatiques légèrement substitués.

*- Kuop = 10: hydrocarbures aromatiques purs.

Le Kuop est déterminé graphiquement (figure 9) ou directement par calcul à partir de la température d'ébullition et de la specific gravity. Dans notre programme, ces deux propriétés sont des propriétés d'entrées. Le Kuop est donc calculé à partir de sa définition.

5.3. Indice de corrélation.

Le "Bureau of Mines" a repris les idées de NELSON et WATSON et a défini un nouveau facteur de caractérisation dit "Indice de corrélation BMCI" (Bureau of Mines Correlation Index), défini par:

$$BMCI = \frac{48640}{Teb(^{\circ}K)} + 473,7 \cdot Sg - 456,8 \quad (216)$$

Cette formule fait intervenir la température d'ébullition, exprimée en $^{\circ}K$, et la specific gravity Sg (60/60 $^{\circ}F$). L'indice 0 correspond aux paraffines et l'indice 100 correspond aux aromatiques.

La complexité de la relation, ainsi que le fait qu'elle n'apporte rien de plus que le Kuop, font que l'on continue à utiliser le facteur de caractérisation Kuop.

Un autre facteur de caractérisation, dit indice de corrélation de HUANG "I", a été défini précédemment (équation 1).

Ce facteur est calculé soit à partir de l'indice de réfraction (définition), soit par la corrélation de RIAZI-DAUBERT (équations 2 et 3).[3]

Le facteur de caractérisation I sépare, mais moins bien que le Kuop, les différentes familles d'hydrocarbures:

*- Paraffines: $0,267 < I < 0,273$

*- Naphtènes: $0,278 < I < 0,308$

*- Aromatiques: $0,298 < I < 0,362$

Dans notre programme, ce facteur est estimé à partir des corrélations de RIAZI-DAUBERT. L'indice de réfraction "n" est estimé à partir de ce facteur.

5.4. Réfraction molaire:

La réfraction molaire est définie comme étant une propriété optique. C'est le produit de la réfraction spécifique par la masse molaire; la réfraction spécifique est définie par:

74

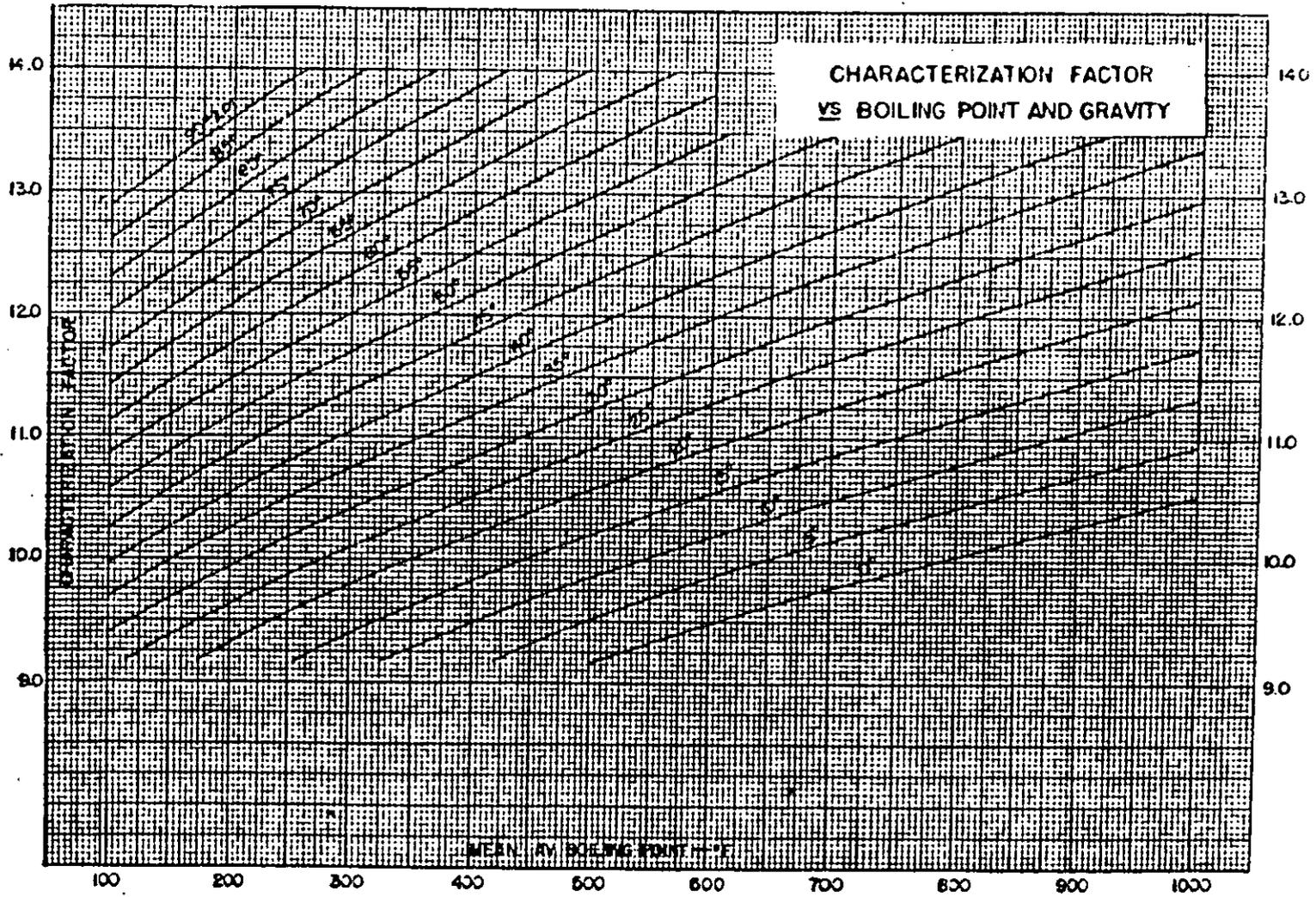


FIGURE 9: Facteur de caractérisation Kuop en fonction du point d'ébullition et de la densité APL.[7]

$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times d \quad (217)$$

La réfraction molaire est définie par:

$$R_m = I \times \frac{M}{d} \quad (218)$$

La réfraction molaire peut être estimée par des corrélations pour les différentes familles d'hydrocarbures.

5.4.1. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour les fractions légères ($M < 200$):

$$R_{m_p} = 0,1654.M + 8,149.10^{-7}.Teb + 10,0718 \quad (219)$$

$$R_{m_N} = 0,166.M + 0,0919.Teb + 6,3393 \quad (220)$$

où: Teb : température d'ébullition, en °C

M : masse molaire.

5.4.2. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fractions lourdes ($M > 200$):

$$R_{m_p} = 39,53.10^{-8}.Teb^3 + 3,29.10^{-5}.Teb^2 - 13,95.10^{-2}.Teb + 75,68 \quad (221)$$

$$R_{m_N} = 98,67.10^{-8}.Teb^3 - 1,01.10^{-3}.Teb^2 + 0,4557.Teb - 39,3 \quad (222)$$

$$R_{m_A} = -1,04.10^{-6}.Teb^3 + 3,15.10^{-3}.Teb^2 - 2,36.Teb + 593,83 \quad (223)$$

Dans notre programme, cette propriété est estimée directement à partir de sa définition.

5.5. Intercept de réfraction (réfractivity intercept).

L'intercept de réfraction est aussi une propriété optique. Il est défini par:

$$Ri = n_D^{20} - d_4^{20}/2 \quad (224)$$

où: n_D^{20} : indice de réfraction à 20°C.

d_4^{20} : densité à 20°C.

L'avantage de cette propriété est qu'elle fait intervenir des propriétés facilement accessibles; de plus, elle sépare bien les différentes familles d'hydrocarbures.

L'intercept de réfraction est une constante pour les hydrocarbures d'une même famille. Les valeurs moyennes de Ri pour les trois familles d'hydrocarbures sont:

*- Paraffines: $1,048 < Ri < 1,050$

*- Naphtènes: $1,030 < Ri < 1,046$

*- Aromatiques: $1,070 < Ri < 1,105$

Ri ne dépend que de la température. Il peut aussi être estimé pour chaque famille d'hydrocarbures, pour les fractions légères ($M < 200$) à partir des corrélations de KITOUS-CHITOUR[17] suivantes:

$$Ri_p = 1,675 \cdot 10^{-5} \cdot M + 0,825 \cdot 10^{-5} \cdot Teb + 1,04285 \quad (225)$$

$$Ri_N = 3,921 \cdot 10^{-5} \cdot M + 2,17 \cdot 10^{-5} \cdot Teb + 1,0315 \quad (226)$$

$$Ri_A = -0,5466 \cdot 10^{-5} \cdot M - 2,906 \cdot 10^{-5} \cdot Teb + 1,0617 \quad (227)$$

Ri peut aussi être estimé à partir de la composition:

* Pour les fractions légères:

$$Ri = 1,096 \cdot X_p + 1,04 \cdot X_N + 1,066 \cdot X_A \quad (228)$$

* Pour les fractions lourdes:

$$Ri = 1,0482 \cdot X_p + 1,038 \cdot X_N + 1,081 \cdot X_A \quad (229)$$

où: X_p , X_N , X_A représentent les fractions molaires respectives des paraffines, naphtènes et aromatiques dans la fraction.

5.6. Rapport C/H.

La valeur du rapport carbone sur hydrogène permet de caractériser un hydrocarbure au même titre que la densité. Les molécules paraffiniques ont un rapport carbone sur hydrogène C/H faible alors que dans les formes aromatiques, le carbone est fortement condensé.

La classification, vue sous l'angle du rapport C/H est particulièrement intéressante pour les phénomènes de combustion, et l'estimation des quantités d'air nécessaires à la combustion.

RIAZI et DAUBERT proposent des équations qui donnent le rapport C/H avec un pourcentage d'erreur de moins de 5% (équations 81 et 82 pour les fractions lourdes).

* Pour les fractions légères: $M = 70-300$ et $Teb = 80-650^\circ F$:

$$C/H = 17,22 \cdot \exp(8,25 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 16,94 \cdot Sg - 6,94 \cdot 10^{-3} \cdot Teb \cdot Sg) \cdot (Teb)^{2,725} \cdot (Sg)^{6,798} \quad (230)$$

5.7. La "Viscosity Gravity Constant" (VGC).

La VGC est une fonction définie en fonction de la viscosité universelle SSU à 100 ou à 210° F, pour les fractions lourdes ($M > 200$). Elle a été définie précédemment (équation 69 ou 70).

Elle peut aussi être estimée à partir de la composition en paraffines (X_p), en naphtènes (X_N) et

en aromatiques (X_A), par:

$$VGC = 0,744.X_P + 0,915.X_N + 1,04.X_A \quad (231)$$

5.8. 1.a "Viscosity Gravity Function" (VGF).

Cette fonction a été définie pour les fractions légères ($M < 200$). Elle est fonction de la viscosité cinématique à 100 ou à 210°F, en centistokes (équation 64 ou 65).

La VGF est aussi donnée en fonction de la composition X_P , X_N , X_A , par l'équation suivante:

$$VGF = 0,74.X_P + 0,92.X_N + 1,12.X_A \quad (232)$$

5.9. Le point d'aniline.

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles.

Le point d'aniline est en relation directe avec l'aromaticité du produit étudié. En effet, plus la substance contient des noyaux benzéniques, plus elle a des affinités avec l'aniline: d'où une température de miscibilité basse. Au contraire, si la substance contient peu ou pas du tout d'aromatiques, il s'en suivra une température de miscibilité élevée.

Le point d'aniline peut-être déterminé au laboratoire. Cependant, l'aniline est connue comme étant un produit dangereux et concérigène. Pour cela, des corrélations ont été proposées pour estimer cette propriété. Le point d'aniline entre dans les formules de caractérisation de différentes propriétés.

5.9.1. Corrélation de ROBERT:[31]

C'est l'équation ndPA donnant la masse molaire M d'un produit ayant un indice de réfraction " n " à 20°C, une densité " d " à 20°C et un point d'aniline PA (en °C).

$$PA = (M - 1705,45.n - 792,93.d + 3287)/4,553 \quad (233)$$

5.9.2. Corrélation de WALSH-MORTIMER:[31]

C'est une corrélation basée sur la contribution de groupe:

$$PA = -204,9 - 1,498.N_{C_{50}} + 100,5.(N_{C_{50}}^{1/3}/d) \quad (234)$$

où: $N_{C_{50}}$: nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50%.

5.9.3. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour chaque famille d'hydrocarbure, et pour les fractions légères ($M < 200$), ces auteurs proposent les corrélations suivantes:

$$PA_p = 4,491.10^{-2}.M + 0,0228.Teb + 66,6372 \quad (235)$$

$$PA_N = 0,268073.M + 0,142716.Teb - 9,03145 \quad (236)$$

$$PA_A = 3,5646.10^{-2}.M + 2,06.10^{-2}.Teb - 18,5676 \quad (237)$$

où: M: masse molaire.

Teb: température d'ébullition, en °C.

PA: point d'aniine, en °C.

Les indices P, N, A représentent les familles des paraffines, naphènes, aromatiques.

5.9.4. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour des fractions lourdes, et pour chaque famille d'hydrocarbures, ces auteurs proposent les corrélations suivantes:

$$PA_P = 31,13.10^{-9}.Teb^3 - 1,73.10^{-4}.Teb^2 + 23,45.10^{-4}.Teb + 95,3 \quad (238)$$

$$PA_N = -12,36.10^{-7}.Teb^3 + 1,87.10^{-3}.Teb^2 - 0,7082.Teb + 109,6 \quad (239)$$

$$PA_A = -2,03.10^{-3}.Teb^3 + 0,44.Teb^2 - 31,35.Teb + 7257,81 \quad (240)$$

où: Teb: température d'ébullition, en °K.

En considérant le point d'aniline comme une propriété additive, celui-ci peut être estimé, pour des fractions pétrolières, connaissant la composition de la fraction, à partir de l'équation classique de pondération:

$$PA = PA_P.X_P + PA_N.X_N + PA_A.X_A \quad (241)$$

5.10. Le point d'éclair.

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

Le point d'éclair est une mesure purement expérimentale. C'est une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et surtout au stockage des produits pétroliers qui doivent être stockés à une température inférieure à celle de leur point d'éclair. NELSON a proposé une corrélation qui relie le point d'éclair (T_{clair} , en °C) au début de la courbe ASTM:

$$T_{\text{clair}} = 0,64.T - 62 \quad (242)$$

où: T : température moyenne de l'intervalle de distillation entre les points 0 et 10%ASTM.

Pour des hydrocarbures individuels, une autre corrélation permet de donner le point d'éclair:[2]

$$T_{\text{clair}} = 0,736.Teb$$

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

Le point d'éclair n'est pas une grandeur additive.[2]

Expérimentalement, il existe deux méthodes de détermination du point d'éclair: à appareil fermé et à appareil ouvert. Suivant le type d'appareil, les valeurs du point d'éclair d'un même produit présentent des variations considérables. Ces variations peuvent atteindre 50°C pour les produits très visqueux et 3 à 8°C pour des produits de moindre viscosité.

5.11. L'indice diesel et l'indice de cétane.

L'indice de cétane montre l'aptitude d'un combustible à s'enflammer. Le n-cétane, hydrocarbure possédant 16 atomes de carbone en chaîne droite, donnant une excellente combustion dans le moteur diesel, est affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100. L'alphaméthylnaphtalène, hydrocarbure aromatique bicyclique, ayant un délai d'allumage très élevé, est affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0.

Un gasoil a un indice de cétane égal à x si, dans un moteur standard, il a un délai d'allumage équivalent à celui d'un mélange de x parties en volume de cétane et $(100 - x)$ parties d'alphaméthylnaphtalène.

On a cherché une relation simple entre l'indice de cétane et la nature chimique du gasoil; pour cela, il a suffi de caractériser le combustible par deux propriétés facilement mesurables: la densité API et le point d'aniline. On définit ainsi l'indice diesel par:[1]

$$I.D. = PA(^{\circ}F) \times (API)/100 \quad (244)$$

La figure (10) établit la correspondance entre l'indice diesel et l'indice de cétane. Aux environs de 45, les deux valeurs coïncident sensiblement, alors qu'au dessus, l'indice diesel est toujours supérieur à l'indice de cétane.

5.12. Le point d'écoulement.

Le point d'écoulement d'une huile de pétrole est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation, dans des conditions normalisées. Cette propriété fait l'objet d'un essai normalisé appelé "point de trouble et d'écoulement". Cet essai permet de caractériser la teneur en paraffines des huiles, ou la teneur en hydrocarbures à haut point de congélation des autres produits.

Le point d'écoulement est considéré comme une propriété additive. Il peut-être estimé à partir de la corrélation de RIAZI-DAUBERT [49] suivante:

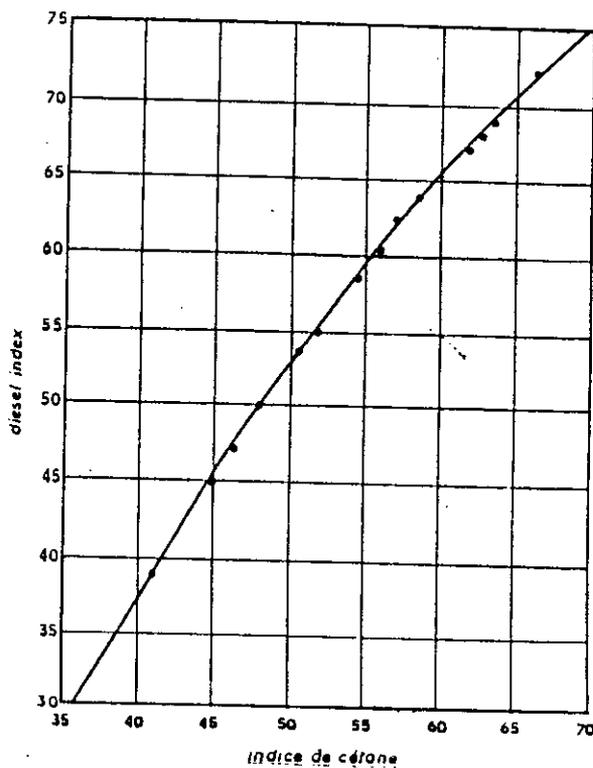


FIGURE 10: Courbe expérimentale de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice diesel.[1]

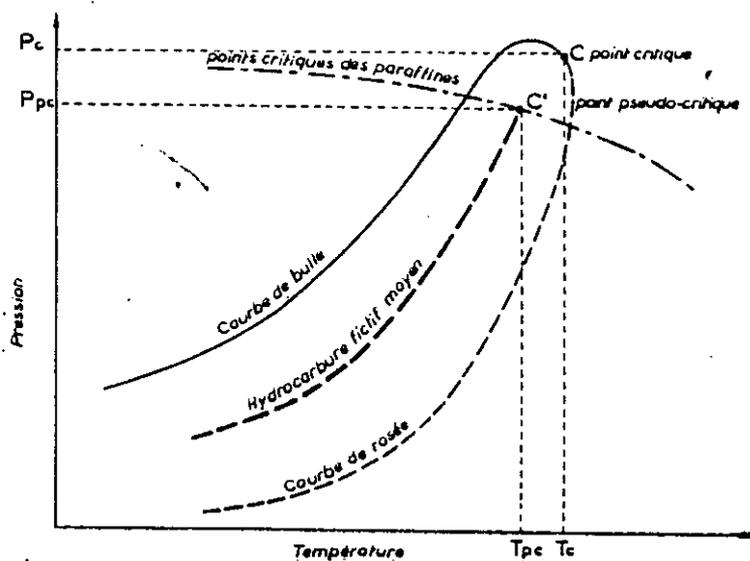


FIGURE 11: Points critiques et pseudo-critiques d'un mélange.[1]

$$T_{\text{écoulement}} = 234,85 \cdot Sg^{2,941366} \cdot M^{(0,61215 - 0,003575 \cdot Sg)} \cdot v_{100}^{(0,311131 - 0,02854 \cdot Sg)} \quad (245)$$

où: v_{100} : viscosité cinématique à 100°F, en Centistokes.

$T_{\text{écoulement}}$: point d'écoulement, en °R.

M : masse molaire

Sg : specific gravity 60/60°F.

Cette équation est valable pour $140 \leq M \leq 800$ et $1 \leq v_{100} \leq 3500$.

D'autres propriétés spécifiques, très importantes pour caractériser une fraction pétrolière, ne peuvent être déterminés que par des essais normalisés; parmi les plus importants, nous citerons: l'indice d'octane, la teneur en soufre et l'indice d'acide.

L'indice d'octane est une caractéristique essentielle des essences; elle détermine les qualités de combustion du carburant.

L'indice d'acide permet de suivre l'altération d'une huile par son oxydation.

La détermination de la teneur en soufre est nécessaire pour prévoir la corrosion au niveau des réservoirs et l'empoisonnement des catalyseurs utilisés au cours du raffinage. Ce sont surtout les dérivés sulfurés qui sont corrosifs tels que les mercaptans RSH, l'hydrogène sulfuré H₂S ou les sulfures RSR.

B- Partie calcul.

les résultats de calcul à partir du logiciel des propriétés spécifiques pour deux fractions pétrolières, une lourde (n° 17) et une légère (n° 2) sont donnés ci-dessous.

Les valeurs expérimentales (exp.) sont des valeurs calculées à partir de la définition de la propriété en partant des propriétés expérimentales, sauf pour le point d'aniline et le point d'écoulement qui sont expérimentaux. Les valeurs calculées (calc.) sont celles estimées par le logiciel.

1° - Fraction n° 2:

ppté	Kuop	I	Rm	Ri	VGF	PA (°C)	T _{éclair} (°K)	I.D.	T _{flash} (°F)
calc.	12,09	0,244	34,22	1,041	0,7665	92,95	273,17	59,63	22,63
exp.	12,09	0,247	34,34	1,047	0,6850	76,50	--	--	--

2° - Fraction n° 17:

ppté	Kuop	I	R _m ⋮ ⋮	R _i	PA (°C)	T _{éclair} (°K)	I.D.	T _{flash} (°F)
calc.	12,26	0,277	91,47	1,039	85,99	469,68	29,42	362,43
exp.	12,26	0,282	104,65	1,049	88,90	--	--	--

Commentaire.

Dans notre programme, le point d'aniline est estimé à partir de la corrélation de ROBERT. Nous remarquons que celui-ci est mieux estimé dans le cas des fractions lourdes. Les autres propriétés sont directement calculées à partir de leur définition, en partant des propriétés estimées (M, n, d, v, ...).

6. Propriétés critiques.

A- Partie théorique.

6.1. Introduction.

Les propriétés critiques, au même titre que les autres propriétés, sont également des caractéristiques physiques des hydrocarbures. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide et vapeur sont identiques. La séparation d'un mélange est donc impossible en ce point. La connaissance du point critique permet de prévoir le comportement des substances dans un large domaine de température et de pression.

6.2. Fondement thermodynamique.

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes: courbe de bulle et courbe de rosée (Figure 11).

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées T_c , P_c , V_c (température, pression et volume critiques), constitue la limite au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible. Il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur: densité, indice de réfraction, etc.... En particulier, la chaleur de vaporisation devient nulle.

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

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

(246)

et:

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

(247)

Ces deux équations constituent le critère de stabilité thermodynamique auquel doivent obéir toutes les équations d'état. VAN-DER-WAALS (1873) a utilisé ce critère pour la détermination des constantes de son équation d'état.

6.3. Mesures expérimentales des propriétés critiques.

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

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

6.4. Méthodes d'estimation des propriétés critiques.

6.4.1. Estimation des propriétés critiques des corps purs.

Les propriétés critiques des hydrocarbures purs sont considérées comme des constantes de corps purs. Leurs valeurs sont généralement tabulées. Dans la plupart des cas, ces valeurs tabulées sont mesurées expérimentalement. Sinon, elles sont estimées à partir de corrélations. La méthode de contribution de groupe de LYDERSEN est généralement la plus utilisée.

6.4.1.1. La température critique.

6.4.1.1.1. Méthode de LYDERSEN:[4]

C'est une méthode de contribution de groupe. Elle est donnée par l'équation suivante:

$$T_c = T_{eb} \cdot [0,567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (248)$$

Où: T_c : température critique, en °K.

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

Δ_T : contribution de groupe. Quelques valeurs sont données sur le tableau(1) (annexe 1).

6.4.1.1.2. Méthode de NOKAY:[10]

C'est une méthode basée sur la nature chimique de l'hydrocarbure.

$$\log(T_c) = A + B \cdot \log(S_g) + C \cdot \log(T_{eb}) \quad (249)$$

où: T_c et T_{eb} : températures critique et d'ébullition de la substance considérée, en °K.

S_g : specific gravity 60/60° F.

A, B, C : constantes données par SPENCER-DANNER[11]. Leurs valeurs sont données sur le tableau suivant:

Famille de composants	A	B	C
Alcanes (paraffines)	1,359397	0,436843	0,562244
Cycloalcanes (naphtènes)	0,65122	-0,071646	0,811961
Alcynes (acétylènes)	0,746733	0,303809	0,799872
Alcènes (oléfines)	1,095340	0,277495	0,655628
Aromatiques	1,057019	0,227320	0,669286
Alcadiènes	0,147578	-0,396178	0,994809

6.4.1.1.3. Corrélation de TSONOPOULOS:[6]

Pour les n-alcanes, à nombre de carbone $N > 3$ Tsonopoulos propose la corrélation suivante:

$$\ln(959,98 - T_c) = 6,81536 - 0,211145 \cdot N^{2/3} \quad (250)$$

où: T_c : température critique, en °K.

L'erreur maximale donnée par cette équation est de 0,5%. [6]

6.4.1.1.4. Corrélation de MEISSNER-REDDING:[33]

*- Pour les hydrocarbures à température d'ébullition $T_{eb} < 235^\circ\text{K}$:

$$T_c(^{\circ}\text{K}) = 1,725 \cdot T_{eb} - 5,7 \quad (251)$$

*- Pour les hydrocarbures à température d'ébullition $T_{eb} \geq 235^\circ\text{K}$:

$$T_c(^{\circ}\text{K}) = 1,112 \cdot T_{eb} + 131,8 \quad (252)$$

6.4.1.1.5. Corrélation de WATANASIRI et al.(1985):[50]

Ces auteurs proposent une équation donnant la température critique T_c (en °K) en fonction de la température d'ébullition (°K), de la masse molaire M et de la specific gravity S_g 60/60°F:

$$\ln(T_c) = A_0.T_{eb} + A_1.\ln(M) + A_2.\ln(T_{eb}) + M.(B_0.S_g^{1/2} + B_1.S_g^{1/3} + B_2.S_g) \quad (253)$$

Avec: $A_0 = -9,3906.10^{-4}$; $A_1 = 0,03095$; $A_2 = 1,11067$

$B_0 = 0,078154$; $B_1 = -0,061061$; $B_2 = -0,016943$.

L'erreur moyenne par rapport à l'expérience est de 1,2%. [50]

6.4.1.2. La pression critique.

6.4.1.2.1. Méthode de LYDERSEN:[4]

De même que pour la température critique, Lydersen propose une corrélation de contribution de groupe donnant la pression critique:

$$P_c = M.[0,34 + \sum \Delta_p]^{-2} \quad (254)$$

où: P_c : pression critique, en atm.

M : masse molaire.

Δ_p : contribution de groupe, donnée par le tableau (1) (annexe 1)

6.4.1.2.2. Corrélation de TSONOPOULOS:[6]

Pour les n-alcane, toujours à nombre de carbone $N > 3$:

$$\ln(P_c) = 2,01718 - 0,274281.N^{2/3} \quad (255)$$

où: P_c : pression critique, en MégaPascal (MPa).

L'erreur maximale, dans ce cas est de 6,11%. [6]

6.4.1.2.3. Corrélation de WATANASIRI et al.:[50]

Cette corrélation permet d'estimer la pression critique à partir du volume et de la température critiques donnés par les mêmes auteurs, ainsi que de la masse molaire (M):

$$\ln(P_c) = 3,9543 + 0,70682.(T_c/V_c)^{0,8} - 4,84.(M/T_c) - 0,15919.(T_{eb}/M) \quad (256)$$

où: P_c : pression critique, en atm.

T_c : température critique, en °K.

V_c : volume critique, en cm^3/gmole .

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

M : masse molaire.

L'erreur d'estimation est d'environ 5,1%. [50]

6.4.1.3. Le volume critique.

6.4.1.3.1. Méthode de RIEDEL:[51]

Riedel donne le volume critique V_c en fonction du paramètre de Riedel α_c :

$$V_c = (R.T_c/P_c).[3,72 + 0,26.(\alpha_c - 7,0)]^{-1} \quad (257)$$

avec:

$$\alpha_c = 0,9076.[1,0 + \frac{(T_{eb}/T_c).Ln(P_c)}{1,0 - (T_{eb}/T_c)}] \quad (258)$$

où: P_c : pression critique, en atm.

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

T_c : température critique, en °K.

V_c : volume critique, en $cm^3/gmole$.

R : constante des gaz parfaits.

6.4.1.3.2. Méthode de LYDERSEN:[4]

Lydersen propose aussi une corrélation basée sur la contribution de groupe, donnant le volume critique:

$$V_c = 40 + \Delta v \quad (259)$$

où: V_c : volume critique, en $cm^3/gmole$.

Δv : contribution de groupe donnée par le tableau (1):(annexe1).

6.4.1.3.3. Corrélation de WATANASIRI et al.:[50]

Ces auteurs donnent aussi le volume critique V_c (en $cm^3/gmole$) en fonction de la masse molaire M et de la specific gravity S_g :

$$\begin{aligned} \ln(V_c) = & 80,4479 - 129,8083.S_g + 63,1750.S_g^2 - 13,175.S_g^3 + 1,10108.Ln(M) \\ & + 42,1958.Ln(S_g) \end{aligned} \quad (260)$$

L'erreur moyenne dans ce cas est de l'ordre de 3,8% par rapport à l'expérience.[50]

6.4.1.4. Le facteur de compressibilité critique.

Le facteur de compressibilité critique Z_c est défini par:

$$Z_c = \frac{P_c.V_c}{R.T_c} \quad (261)$$

La loi des états correspondants à deux paramètres prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit: $Z_c = 0,27$. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'il varie de 0,232 pour l'eau à 0,30 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0,27 pour la majorité des hydrocarbures. Pour cela, des corrélations sont proposées pour estimer ce facteur. La première étant d'estimer le facteur de compressibilité critique à partir de sa définition: équation (261). D'autres corrélations sont données ci-dessous:

6.4.1.4.1. Equation de LYDERSEN:[4]

Lydersen a relié le facteur de compressibilité critique à la chaleur de vaporisation H_v exprimée en kcal/gmole, par la relation suivante:

$$Z_c = \frac{1}{3,43 + 0,0067 \cdot H_v^2} \quad (262)$$

Le pourcentage d'erreur pour cette équation est de 3,8%. [10]

6.4.1.4.2. Equation d'EDMISTER(1958):[4]

Si la pression et la températures critiques sont connues, l'équation suivante est proposée:

$$Z_c = 0,371 - \frac{0,03431 \cdot \log(P_c)}{((T_c/T_b) - 1)} \quad (263)$$

où: P_c : pression critique, en atm.

T_b et T_c : températures d'ébullition et critique, en °K

6.4.1.4.3. Equation de PITZER:[52]

Le facteur de compressibilité critique peut aussi être estimé à partir du facteur acentrique (ω) de PITZER [52], à partir de l'équation suivante:

$$Z_c = 0,291 - 0,080 \cdot \omega \quad (264)$$

6.4.2. Propriétés critiques des mélanges d'hydrocarbures.

6.4.2.1. Propriétés critiques et pseudo-critiques:[7]

Pour les hydrocarbures purs, il a été trouvé qu'un grand nombre de propriétés physiques peuvent-être corrélées à partir des propriétés réduites, définies par le rapport de la propriété (T ou P) à sa valeur critique (T_c ou P_c):

$$T_r = T/T_c$$

et

$$P_r = P/P_c.$$

De nombreux travaux ont montrés qu'aucune des corrélations appliquées aux corps purs ne peut-être applicable au mélange si ce sont les propriétés critiques vraies du mélange qui sont utilisés pour déterminer les propriétés réduites. Pour cela, KAY [53] a introduit le concept de propriétés pseudo-critiques. L'utilisation des propriétés pseudo-critiques pour le calcul des propriétés réduites permet de corréler des propriétés physiques des mélanges en fonction des coordonnées réduites de la même manière que pour les hydrocarbures purs.

Les propriétés pseudo-critiques sont déterminées en assimilant le mélange de composition inconnue ou la fraction pétrolière à un hydrocarbure fictif ayant une courbe de tension de vapeur comprise entre la courbe de bulle et la courbe de rosée de la fraction (Figure 11). Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai situé sur le lieu précédent appelé point pseudo-critique de la fraction. Ses coordonnées sont utilisées de la même manière que les coordonnées critiques.

6.4.2.2. Règle de KAY:[53]

Cette règle permet d'aboutir aux propriétés pseudo-critiques d'un mélange de composition connue:

$$T_{pc} = \sum y_i T_{c_i} \quad ; \quad P_{pc} = \sum y_i P_{c_i} \quad ; \quad Z_{c_m} = \sum y_i Z_{c_i}$$

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

T_{c_i} et P_{c_i} : température et pression critiques du constituant i .

Z_{c_m} : facteur de compressibilité critique du mélange.

Z_{c_i} : facteur de compressibilité critique du constituant i .

y_i : fraction molaire du constituant i .

6.4.2.3. Equation de SPENCER et al.(1973):[44]

Spencer et al. proposent l'équation suivante pour l'estimation de la règle de mélange pour la température critique:

$$T_{c_m} = \sum_i \delta_i T_{c_i} \tag{266}$$

avec:

$$\delta_i = (X_i C_{v_i}) / (\sum X_i C_{v_i}) \tag{267}$$

où: X_i : fraction molaire du constituant i .

C_{v_i} : capacité calorifique molaire de i .

T_{c_i} : température critique de i .

6.4.3. Propriétés critiques des fractions pétrolières.

6.4.3.1. Lois d'additivité.

Les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes, dont l'analyse qualitative et quantitative est difficile et onéreuse. Des corrélations et des méthodes graphiques (figure 12) ont été proposées afin d'estimer les propriétés et pseudo-critiques des fractions pétrolières et des pétroles bruts.

Si la composition a pu être déterminée par des méthodes physiques d'analyse, les lois d'additivité des mélanges peuvent être utilisées.

6.4.3.2. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1980):[4]

Pour des fractions pétrolières légères ($100 \leq T_{eb} \leq 850^\circ F$), ces deux auteurs proposent:

$$T_c = 24,2787 \cdot (T_{eb})^{0,58848} \cdot (S_g)^{0,3596} \quad (268)$$

$$P_c = 3,12281 \cdot (T_{eb})^{-2,3125} \cdot (S_g)^{2,3201} \quad (269)$$

$$V_c = 7,5214 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb})^{0,2896} \cdot (S_g)^{0,7666} \quad (270)$$

où: T_{eb} : température moyenne d'ébullition, pour la fraction pétrolière, en °R.

T_c , P_c , V_c : propriétés critiques resp. en °R, ft³/lb, Psia.

6.4.3.3. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1987):[54]

Ces deux auteurs proposent un autre type de corrélations, en fonction de la température moyenne d'ébullition T_{eb} (en °R) et de la specific gravity S_g .

* Pour $M = 70 - 300$ et $T_{eb} = 80 - 650^\circ F$:

$$T_c = 10,6443 \cdot \exp(-5,1747 \cdot 10^{-1} \cdot T_{eb} + 0,5444 \cdot S_g + 3,5995 \cdot 10^{-1} \cdot T_{eb} \cdot S_g) \cdot (T_{eb})^{0,81067} \cdot (S_g)^{0,53691} \quad (271)$$

$$P_c = 6,162 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0,4844 \cdot T_{eb} + 4,0846 \cdot S_g - 4,725 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} \cdot S_g) \cdot (T_{eb})^{-1,8014} \cdot (S_g)^{3,1949 \cdot 10^{-3}} \quad (272)$$

$$V_c = 6,233 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-1,4679 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} - 0,26404 \cdot S_g - 1,095 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} \cdot S_g) \cdot (T_{eb})^{0,7506} \cdot (S_g)^{1,2023} \quad (273)$$

où: P_c : en Psia ; T_c : en °R ; V_c : en ft³/lb.

6.4.3.4. Equations de CAVETT:[4]

Cavett propose les équations suivantes donnant la température critique T_c (en °R) et la pression critique P_c (en atm), en fonction de la température moyenne d'ébullition T_{eb} (en °R) et de la densité API.

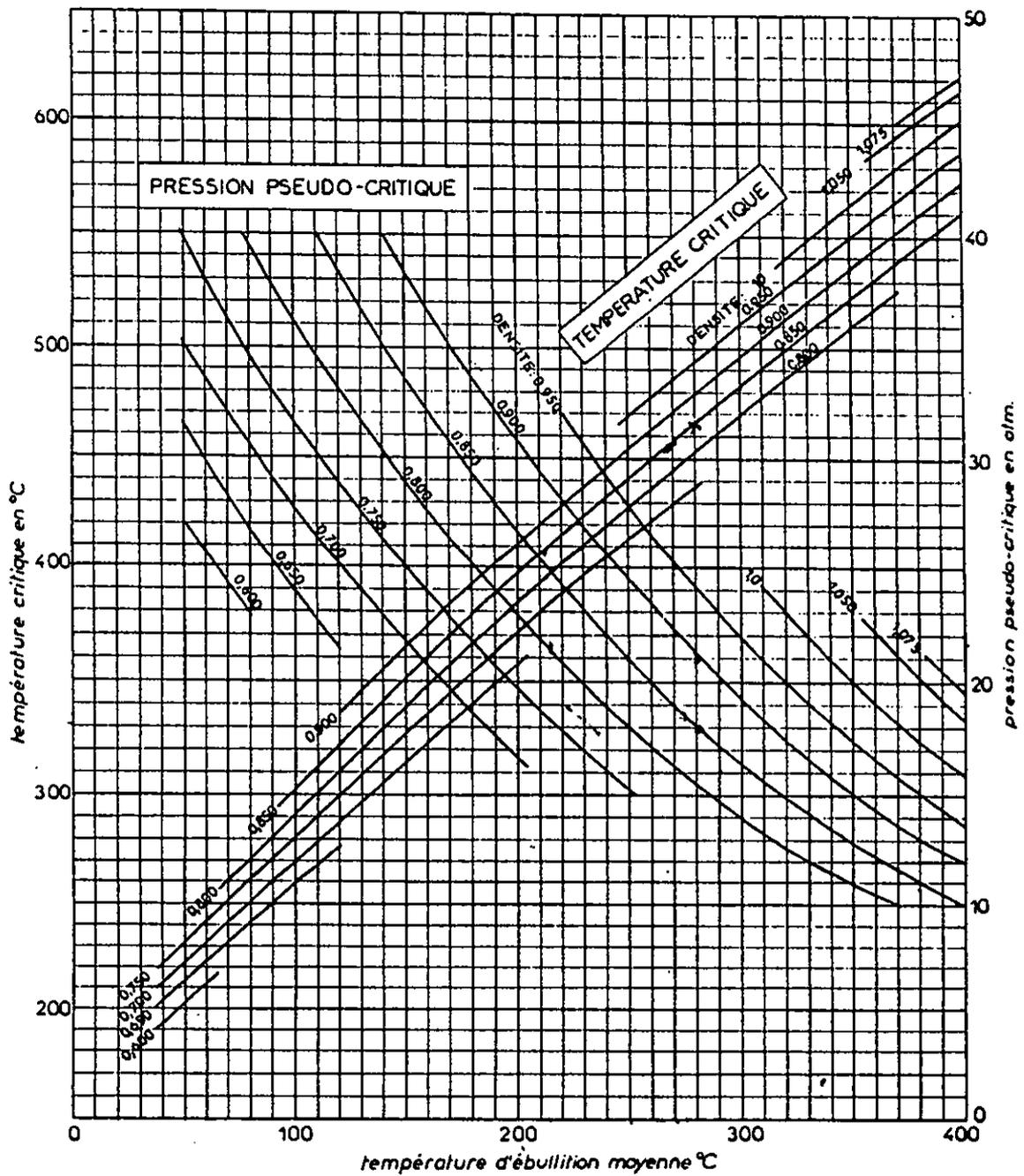


FIGURE 12: Température critique ou pseudo-critique des fractions pétrolières.[1]

$$T_c = a_0 + a_1.Teb + a_2.Teb^2 + a_3.API.Teb + a_4.Teb^3 + a_5.API.Teb^2 + a_6.(API.Teb)^2 \quad (274)$$

$$\log(Pc) = b_0 + b_1.Teb + b_2.Teb^2 + b_3.API.Teb + b_4.Teb^3 + b_5.API.Teb^2 + b_6.API^2.Teb + b_7.(API.Teb)^2 \quad (275)$$

avec: $a_0 = 768,07121$; $a_1 = 1,7133693$; $a_2 = -0,10834003.10^{-2}$; $a_3 = -089212579$;
 $a_4 = 0,38890584.10^6$; $a_5 = 0,5309492.10^5$; $a_6 = 0,327116.10^7$; $b_0 = 2,8290406$;
 $b_1 = 0,94120109.10^{-3}$; $b_2 = -0,30474749$; $b_3 = -0,2087611.10^{-4}$; $b_4 = 0,15184103.10^{-4}$;
 $b_5 = 0,11047899.10^{-7}$; $b_6 = -0,48271599.10^{-7}$; $b_7 = 0,13949619.10^{-9}$.

6.4.3.5. Corrélation de LEE-KESLER:[4]

Ces auteurs donnent un autre type de corrélations en fonction de la température d'ébullition et de la specific gravity:

$$T_c = 341,7 + 811,0.Sg + (0,4244 + 0,1174.Sg).Teb + (0,4669 - 3,2623.Sg).(10^5/Teb) \quad (276)$$

$$\begin{aligned} \ln(Pc) = & 8,3634 - (0,0566/Sg) - [0,24244 + (2,2898/Sg) + (0,11857/Sg^2)].10^{-1}.Teb \\ & + [1,4685 + (3,648/Sg) + (0,47227/Sg^2)].10^{-7}.Teb^2 - [0,42019 + (1,6977/Sg^2)].10^{-10}.Teb^2 \end{aligned} \quad (277)$$

où: Teb et T_c : en °R.

Pc : en Psia.

6.4.3.6. Equation de WATSON:[33]

Watson propose un méthode itérative de calcul de la température critique T_c :

$$T_c = \frac{Teb}{0,283} \cdot \left[\frac{1}{M/d} \right]^{0,18} \quad (278)$$

$$d = Sg \cdot \frac{5,7 + 3.(288,71 / T_c)}{5,7 + 3.(Teb / T_c)} \quad (279)$$

où: Teb et T_c : en°K;

M : masse molaire.

6.4.3.7. Equation de PENN-STATE(1978):[55]

Ces auteurs proposent un autre type de corrélations basées sur la connaissance de la température d'ébullition et la specific gravity:

$$T_c(^{\circ}F) = \exp(3,9935.(Teb)^{0,08615}.(Sg)^{0,04614}) \quad (280)$$

$$P_c(\text{Psia}) = 3,4824 \cdot 10^9 \cdot (S_g)^{2,4833} \cdot (T_{eb})^{-2,3177} \quad (281)$$

6.4.3.8. Equation de MARTHUR et al.(1969):[33]

Ces auteurs donnent des équations donnant la pression et température critiques en fonction de la masse molaire:

$$T_c(^{\circ}\text{K}) = 87,5 \cdot (M)^{0,4406} \quad (282)$$

$$P_c(\text{atm}) = 4532 \cdot (M)^{-0,979} \quad (283)$$

6.4.3.9. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour les fractions légères ($T_{eb} < 200^{\circ}\text{C}$), ces auteurs donnent, pour chaque famille d'hydrocarbure (paraffines:P, naphtènes:N et aromatiques:A) présent dans la fraction pétrolière, les corrélations suivantes, en fonction de la masse molaire M et de la température d'ébullition T_{eb} (en $^{\circ}\text{C}$):

1° - Température critique: T_c (en $^{\circ}\text{C}$)

$$T_{c_P} = 1,094 \cdot M + 0,539 \cdot T_{eb} + 102,9809 \quad (284)$$

$$T_{c_N} = 1,0171 \cdot M + 0,563 \cdot T_{eb} + 149,3604 \quad (285)$$

$$T_{c_A} = 0,9056 \cdot M + 0,4815 \cdot T_{eb} + 179,7013 \quad (286)$$

2° - Pression critique: P_c (en Atm.)

$$P_{c_P} = -0,0925 \cdot M - 0,04557 \cdot T_{eb} + 40,8337 \quad (287)$$

$$P_{c_N} = -0,1485 \cdot M - 0,0822 \cdot T_{eb} + 59,3355 \quad (288)$$

$$P_{c_A} = -0,1991 \cdot M - 0,1059 \cdot T_{eb} + 72,3759 \quad (289)$$

3° - Volume critique: V_c (en ml/mole)

$$V_{c_P} = 2,1744 \cdot M + 1,0713 \cdot T_{eb} + 108,9875 \quad (290)$$

$$V_{c_N} = 2,008 \cdot M + 1,1114 \cdot T_{eb} + 49,2886 \quad (291)$$

$$V_{c_A} = 2,1506 \cdot M + 1,1434 \cdot T_{eb} - 1,1518 \quad (292)$$

6.4.3.10. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fraction lourdes ($T_{eb} > 200^{\circ}\text{C}$) et pour chaque famille d'hydrocarbures, ces auteurs proposent les corrélations suivantes, en fonction de la température d'ébullition T_{eb} (en $^{\circ}\text{K}$):

1° - Température critique: T_c (en $^{\circ}\text{K}$)

$$T_{c_P} = -20,8610 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 + 4,922 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 + 97,95 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 191,5 \quad (293)$$

$$T_{c_O} = -89,79 \cdot 10^{-9} \cdot T_{eb}^3 - 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb}^2 + 1,19 \cdot T_{eb} + 170,8 \quad (294)$$

$$T_{c_N} = -5,37 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 + 1,03 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb}^2 - 1,234 \cdot T_{eb} + 779,7 \quad (295)$$

$$T_{c_A} = -5,37.10^{-6}.Teb^3 + 1,03.10^{-7}.Teb^2 - 5,98.Teb + 1770,75 \quad (296)$$

2° - Pression critique: P_c (en atm)

$$P_{c_P} = 16,94.10^{-8}.Teb^3 - 2,14.10^{-4}.Teb^2 + 10,56.10^{-3}.Teb + 45,99 \quad (297)$$

$$P_{c_O} = 11,87.10^{-8}.Teb^3 - 1,54.10^{-4}.Teb^2 + 16,25.10^{-4}.Teb + 39,36 \quad (298)$$

$$P_{c_N} = 42,61.10^{-8}.Teb^3 - 7,27.10^{-4}.Teb^2 + 0,3484.Teb - 27,94 \quad (299)$$

$$P_{c_A} = -2,81.10^{-6}.Teb^3 + 5,82.10^{-3}.Teb^2 - 4,09.Teb + 982,62 \quad (300)$$

3° - Volume critique: V_c (en ml/mole)

$$V_{c_P} = 65,69.10^{-10}.Teb^3 - 3,62.10^{-6}.Teb^2 + 11,8.10^{-4}.Teb + 0,2079 \quad (301)$$

$$V_{c_O} = 64,33.10^{-10}.Teb^3 - 2,77.10^{-6}.Teb^2 + 23,7.10^{-5}.Teb + 0,483 \quad (302)$$

$$V_{c_N} = 14,77.10^{-6}.Teb^3 - 1,66.10^{-2}.Teb^2 + 8,668.Teb - 1379 \quad (303)$$

$$V_{c_A} = -2,46.10^{-8}.Teb^3 + 6,12.10^{-5}.Teb^2 - 0,04.Teb + 10,31 \quad (304)$$

B- Partie calcul.

Pour trois corps purs appartenant aux trois familles d'hydrocarbures, un mélange ternaire et quatre fractions pétrolières nous donnant ci-dessous les résultats de l'exécution de *PROPRI* et 2 pour le calcul des propriétés critiques. L'erreur calculée dans ce cas est une erreur relative.

1°/- Température critique: T_c (en °C).

CORPS	Corrélations utilisées	PROPRI	erreur	PROPR2	erreur
$C_{12}H_{26}$	- Meissner-Redding	402,91	4,6	402,91	4,6
	- Lee-Kesler	381,46	-0,9	372,08	-3,4
	- Riazi-Daubert (1980)	385,56	0,1	375,67	-2,4
	- Watson	372,89	-3,2	363,10	-5,7
	- Eaton-Porter (1932)	387,97	0,7	378,33	-1,7
	- Guldberg-Rule (1968)	497,62	29,2	497,62	29,2
	- Penn- State (1978)	404,75	5,1	399,35	3,7
	- Marthur et al.	586,90	52,4	603,26	56,6
	- Watanasiri et al.	246,17	-36,1	199,34	-48,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	385,09	0,0
Valeur exp.	385,10				

C ₇ H ₁₄	- Meissner-Redding	277,43	-12,2	277,43	-12,2
	- Lee-Kesler	290,10	-8,2	290,96	-7,9
	- Riazi-Daubert (1980)	296,23	-6,2	297,24	-5,9
	- Watson	282,96	-10,4	283,95	-10,1
	- Eaton-Porter (1932)	290,75	-8,0	291,64	-7,7
	- Guldberg-Rule (1968)	319,92	1,2	319,92	1,2
	- Penn- State (1978)	277,38	-12,2	277,80	-12,1
	- Marthur et al.	387,23	22,5	385,77	22,1
	- Watanasiri et al.	342,30	8,3	346,71	9,7
	- Kitous et Bouamra	--	--	307,01	-2,8
Valeur exp.	316,00				
C ₇ H ₈	- Meissner-Redding	285,40	-10,4	285,40	-10,4
	- Lee-Kesler	320,48	0,6	317,67	-0,3
	- Riazi-Daubert (1980)	328,65	3,2	325,64	2,2
	- Watson	315,04	-1,1	312,07	-2,0
	- Eaton-Porter (1932)	321,61	0,9	318,84	0,08
	- Guldberg-Rule (1968)	331,21	4,0	331,21	3,9
	- Penn- State (1978)	297,45	-6,6	296,56	-6,9
	- Marthur et al.	363,32	14,0	367,31	15,3
	- Watanasiri et al.	459,29	44,2	445,29	39,8
	- Kitous et Bouamra	--	--	315,94	-0,8
Valeur exp.	318,57				

Mélange ternaire	- Meissner-Redding	310,41	-2,1	310,41	-2,1
	- Lee-Kesler	318,80	0,5	313,61	-1,1
	- Riazi-Daubert (1980)	323,51	2,0	317,35	0,05
	- Watson	310,33	-2,2	304,25	-4,1
	- Eaton-Porter (1932)	321,28	1,3	315,72	-0,5
	- Guldberg-Rule (1968)	366,63	15,6	366,63	15,6
	- Penn- State (1978)	315,42	-0,5	312,59	-1,4
	- Marthur et al.	435,56	37,3	445,51	40,4
	- Watanasiri et al.	336,29	6,0	310,40	-2,1
- Kitous et Bouamra	--	--	328,45	3,5	
Valeur exp.	317,19				
F.P.n°2	- Meissner-Redding	271,38	-3,1	271,38	-3,1
	- Lee-Kesler	274,18	-,1	272,76	-2,7
	- Riazi-Daubert (1980)	278,53	-0,6	276,43	-1,3
	- Watson	265,43	-5,3	263,35	-6,0
	- Eaton-Porter (1932)	274,19	-2,1	272,56	-22,7
	- Guldberg-Rule (1968)	311,35	11,1	311,35	11,1
	- Penn- State (1978)	264,90	-5,5	264,03	-5,8
	- Marthur et al.	396,93	41,6	400,79	43,0
	- Watanasiri et al.	290,11	3,5	283,14	1,0
- Kitous et Bouamra	--	--	283,82	1,3	
Valeur exp.	280,22				

F.P.n° 28	- Meissner-Redding	231,35	14,1	231,35	14,1
	- Lee-Kesler	225,38	11,1	227,33	12,1
	- Riazi-Daubert (1980)	227,27	12,1	229,99	13,4
	- Watson	214,40	5,7	217,08	7,0
	- Eaton-Porter (1932)	223,67	10,3	225,69	11,3
	- Guldberg-Rule (1968)	254,66	25,6	254,66	25,6
	- Penn- State (1978)	207,77	2,4	208,72	2,9
	- Marthur et al.	362,95	78,9	358,87	76,9
	- Watanasiri et al.	237,33	17,0	247,03	21,8
	- Kitous et Bouamra	--	--	235,61	6,2
Valeur exp.	202,80				
F.P.n° 30	- Meissner-Redding	320,31	-0,3	320,31	-0,3
	- Lee-Kesler	322,67	0,4	318,16	-1,0
	- Riazi-Daubert (1980)	326,69	1,6	321,29	-0,03
	- Watson	313,60	-2,4	308,27	-4,1
	- Eaton-Porter (1932)	325,58	1,3	320,67	-0,2
	- Guldberg-Rule (1968)	380,64	18,4	380,64	18,4
	- Penn- State (1978)	324,03	0,8	321,49	0,03
	- Marthur et al.	457,32	42,3	466,31	45,1
	- Watanasiri et al.	310,29	-3,4	288,56	-10,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	335,12	4,3
Valeur exp.	321,40				

F.P.n°33	- Meissner-Redding	357,56	-1,5	357,56	-1,5
	- Lee-Kesler	357,93	-1,4	351,71	-3,1
	- Riazi-Daubert (1980)	361,98	-0,3	355,03	-2,2
	- Watson	348,67	-3,9	342,10	-5,7
	- Eaton-Porter (1932)	362,92	-0,02	356,28	-1,8
	- Guldberg-Rule (1968)	433,40	19,4	433,40	19,4
	- Penn- State (1978)	366,01	0,8	362,48	-0,1
	- Marthur et al.	503,09	38,6	514,58	41,7
	- Watanasiri et al.	325,96	-10,2	295,79	-18,5
- Kitous et Bouamra	--	--	375,92	3,5	
Valeur exp.	363,00				

Commentaire:

Dans ce cas, nous remarquons que la température critique est bien estimée à partir de notre logiciel; la corrélation de Marthur et al. est déconseillée. Les corrélations recommandées dans le programme *PROPR1* sont celles de Riazi-Daubert, Lee-Kesler et Penn-State pour les fractions pétrolières. Dans le programme *PROPR2*, les corrélations proposées par Kitous, Bouamra et Chitour sont bonnes. Elles sont recommandées, pour le cas des fractions pétrolières et même pour les corps purs.

2°/- Pression critique: P_c (en atm).

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
$C_{12}H_{26}$	- Cavett	18,17	0,9	16,16	-10,2
	- Lee-Kesler	21,71	20,6	19,40	7,8
	-Riazi-Daubert (1980)	17,03	-5,4	15,44	-14,2
	- Watanasiri et al.	10,70	-40,5	7,98	-55,6
	- Kitous et Bouamra	--	--	19,75	9,7
Valeur exp.	18,00				

C ₇ H ₁₄	- Cavett	32,93	-11,0	33,24	-10,2
	- Lee-Kesler	36,99	-0,03	37,36	0,9
	-Riazi-Daubert (1980)	32,97	-10,9	33,35	-9,9
	- Watanasiri et al.	36,45	-1,5	37,10	0,3
	- Kitous et Bouamra	--	--	36,32	-1,8
Valeur exp.	37,00				
C ₇ H ₈	- Cavett	39,94	12,1	39,01	9,5
	- Lee-Kesler	45,63	28,1	44,47	24,8
	-Riazi-Daubert (1980)	42,00	17,9	40,66	14,1
	- Watanasiri et al.	59,61	67,3	55,76	56,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	42,42	19,1
Valeur exp.	35,62				
Mélange ternaire	- Cavett	29,41	12,3	27,71	5,8
	- Lee-Kesler	32,93	25,7	31,04	18,5
	-Riazi-Daubert (1980)	28,06	7,1	26,58	1,5
	- Watanasiri et al.	28,91	10,4	26,90	2,7
	- Kitous et Bouamra	--	--	28,48	8,7
Valeur exp.	26,19				
F.P.n° 2	- Cavett	29,81	-5,4	29,23	-7,2
	- Lee-Kesler	33,09	5,0	32,47	3,0
	-Riazi-Daubert (1980)	29,39	-6,7	29,05	-7,8
	- Watanasiri et al.	29,74	-5,6	30,14	-4,3
	- Kitous et Bouamra	--	--	30,58	-2,9
Valeur exp.	31,51				

F.P.n° 28	- Cavett	29,1	-9,9	30,37	-7,6
	- Lee-Kesler	31,54	-4,0	32,67	-0,6
	-Riazi-Daubert (1980)	29,22	-11,1	30,40	-7,5
	- Watanasiri et al.	30,33	-7,7	32,27	-1,8
	- Kitous et Bouamra	--	--	30,37	-7,6
Valeur exp.	32,86				
F.P.n° 30	- Cavett	26,97	2,0	25,56	-3,3
	- Lee-Kesler	30,26	14,5	28,71	8,6
	-Riazi-Daubert (1980)	25,44	-3,7	24,30	-8,0
	- Watanasiri et al.	24,26	-8,2	22,95	-13,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	25,78	-2,4
Valeur exp.	26,43				
F.P.n° 33	- Cavett	24,82	0,9	23,19	-5,7
	- Lee-Kesler	28,32	15,1	26,50	7,7
	-Riazi-Daubert (1980)	22,90	-6,9	21,60	-12,2
	- Watanasiri et al.	20,91	-15,0	19,05	-22,6
	- Kitous et Bouamra	--	--	22,11	-10,1
Valeur exp.	24,60				

Commentaire:

Nous remarquons, dans le cas de la pression critique que l'ordre de grandeur de l'erreur est plus élevé car la valeur de la propriété est plus faible, puisqu'il s'agit d'une erreur relative.

Nous remarquons aussi que toutes les corrélations citées approchent bien la propriété dans le cas des fractions pétrolières. Dans le programme *PROPR1*, l'équation de Cavett est bonne; celles de Lee-Kesler et de Riazi-Daubert sont aussi bonnes et elles sont améliorées par dans *PROPR2* par l'introduction de la composition. Les corrélations de Kitous, Bouamra et Chitour sont aussi bonnes. Elles sont recommandées dans *PROPR2*.

3°/- Volume critique: V_c (en cm^3/gmole).

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	- par: Pc.Vc - Zc.R.Tc	681,38	4,4	--	--
	- Watanasiri et al.	763,98	7,1	823,56	15,5
	- Riazi-Daubert (1980)	415,72	-41,7	429,34	39,8
	- Riedel	722,84	1,4	793,15	11,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	--	--
Valeur exp.	713,00				
C ₇ H ₁₄	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	325,00	-16,7	--	--
	- Watanasiri et al.	387,03	-0,7	383,19	-1,7
	- Riazi-Daubert (1980)	378,42	-2,9	379,99	-2,6
	- Riedel	378,62	-2,9	376,23	-3,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	360,51	-7,6
Valeur exp.	390,00				
C ₇ H ₈	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	283,23	-24,3	--	--
	- Watanasiri et al.	309,83	-17,1	319,71	-14,5
	- Riazi-Daubert (1980)	346,22	-7,4	349,95	-6,4
	- Riedel	337,08	-9,9	342,28	-8,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	322,39	-13,8
Valeur exp.	374,00				
Mélange ternaire	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	381,87	-16,2	--	--
	- Watanasiri et al.	459,21	0,9	485,21	6,6
	- Riazi-Daubert (1980)	385,02	-15,4	394,59	-13,3
	- Riedel	433,68	-4,7	462,24	1,6
	- Kitous et Bouamra	--	--	465,99	2,4
Valeur exp.	455,00				

F.P.n° 2	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	347,81	-10,9	--	--
	- Watanasiri et al.	420,69	7,7	425,16	8,8
	- Riazi-Daubert (1980)	395,78	1,3	399,94	2,4
	- Riedel	401,30	2,7	412,81	5,7
	- Kitous et Bouamra	--	--	411,05	5,2
Valeur exp.	390,63				
F.P.n° 28	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	317,63	-0,9	--	--
	- Watanasiri et al.	374,94	16,9	368,82	15,0
	- Riazi-Daubert (1980)	416,22	29,8	411,73	28,4
	- Riedel	368,98	15,0	363,89	13,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	365,58	14,0
Valeur exp.	320,70				
F.P.n° 30	- par: Pc.Vc = Zc.R.Tc	418,12	14,4	--	--
	- Watanasiri et al.	504,32	3,2	527,53	7,9
	- Riazi-Daubert (1980)	393,64	-19,4	402,22	-17,7
	- Riedel	469,92	-3,8	499,50	2,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	505,36	3,4
Valeur exp.	488,64				

Commentaire:

Pour l'estimation du volume critique à partir de *PROPRI*, la corrélation de Riedel est recommandée. La corrélation de Riazi-Daubert permet aussi d'approcher la propriété.

Pour le programme *PROPR2*, la corrélation de Riedel est améliorée par l'introduction de la composition. Les corrélations de Kitous, Bouamra et Chitour sont bonnes.

7. Propriétés thermiques.

7.1. Tension de vapeur.

7.1.1. Définition.

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

L'équation qui définit la tension de vapeur est celle de CLAPEYRON[56]:

$$\frac{dP_{vap}}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (305)$$

Si on admet que $V^L \ll V^V$ (volume de la phase liquide négligeable devant celui de la vapeur) et que la vapeur peut-être considérée comme un gaz parfait, nous aurons:

$$d \ln(P_{vap}) = \frac{\Delta H}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (306)$$

Cette équation est une autre forme de l'équation de Clapeyron.

7.1.2. La tension de vapeur Reid:

L'essai de la tension de vapeur est très important, dans le cas des essences, car il indique la teneur en produits légers et permet de prévoir la sécurité lors du transport de ces essences, ainsi que les pertes lors du stockage. La tension de vapeur des fractions pétrolières est définie comme celle pour les corps purs. Elle peut donc se mesurer à partir de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur. En réalité, la tension de vapeur des fractions pétrolières est mesurée par un essai plus simple donnant la tension de vapeur Reid ou TVR; cet essai fait l'objet de la norme NF M07-007 concernant seulement les produits légers. Dans les normes Anglo-Saxons, nous avons recours à la norme D323 pour la pression de vapeur Reid des gaz liquéfiés. Dans tous les cas, l'équipement est constitué essentiellement d'une cuve à échantillon, d'une chambre à air, d'un bain thermostaté à 100°F et d'un manomètre. Le manomètre est branché au sommet de la chambre à air et donne une indication de pression qui se stabilise lorsque l'équilibre est atteint.[1]

En réalité, la tension de vapeur mesurée est la somme de la tension de vapeur partielle des hydrocarbures (pour lesquels on désire mesurer la tension de vapeur), et de la pression partielle

de l'air présent dans la chambre à air. Comme le volume de la chambre à air est normalisé, il est possible d'établir une corrélation entre la tension de vapeur Reid et la tension de vapeur vraie du mélange. La figure (13) présente cette corrélation pour les essences en fonction de la pente ASTM à 15% et 5%.

7.1.3. Abaques de Cox (Cox-Chart):

Si l'on écrit l'équation de Clapeyron pour un corps à étudier et un corps de référence dont la tension de vapeur et la chaleur de vaporisation sont notées $(P_{vap})^R$ et $(\Delta H_{vap})^R$, on obtient à la même température l'équation suivante:

$$\frac{dLn(P_{vap})}{dLn(P_{vap})^R} = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta(H_{vap})^R} \quad (307)$$

En admettant que le rapport des enthalpies de vaporisation reste constant, on aura par intégration:

$$Ln(P_{vap}) = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta(H_{vap})^R} \cdot Ln(P_{vap})^R + Cste \quad (308)$$

Ainsi, les courbes de la tension de vapeur tracées en fonction de la pression de vapeur du corps de référence seront des droites dans une échelle logarithmique de pente $\Delta H_{vap}/\Delta(H_{vap})^R$. En remplaçant l'échelle $Ln(P_{vap})^R$ par l'échelle de température, nous obtenons un abaque dit de Cox ou Cox-Chart:Figure(14). Cette représentation, de part sa définition permet l'estimation approximative des tensions de vapeur des hydrocarbures purs. Pour une meilleur précision, nous avons recours à des corrélations.

7.1.4. Méthodes d'estimation de la tension de vapeur.

7.1.4.1. Corps purs.

Il existe plusieurs équations, en général basées sur la loi des états correspondants, permettant l'estimation de la tension de vapeur des corps purs. Elles sont valables dans le domaine compris entre le point d'ébullition et le point critique.

7.1.4.1.1. Equation d'ANTOINE:[62]

Pour une pression de vapeur comprise entre 10 et 1500mmHg, Antoine propose l'équation suivante:

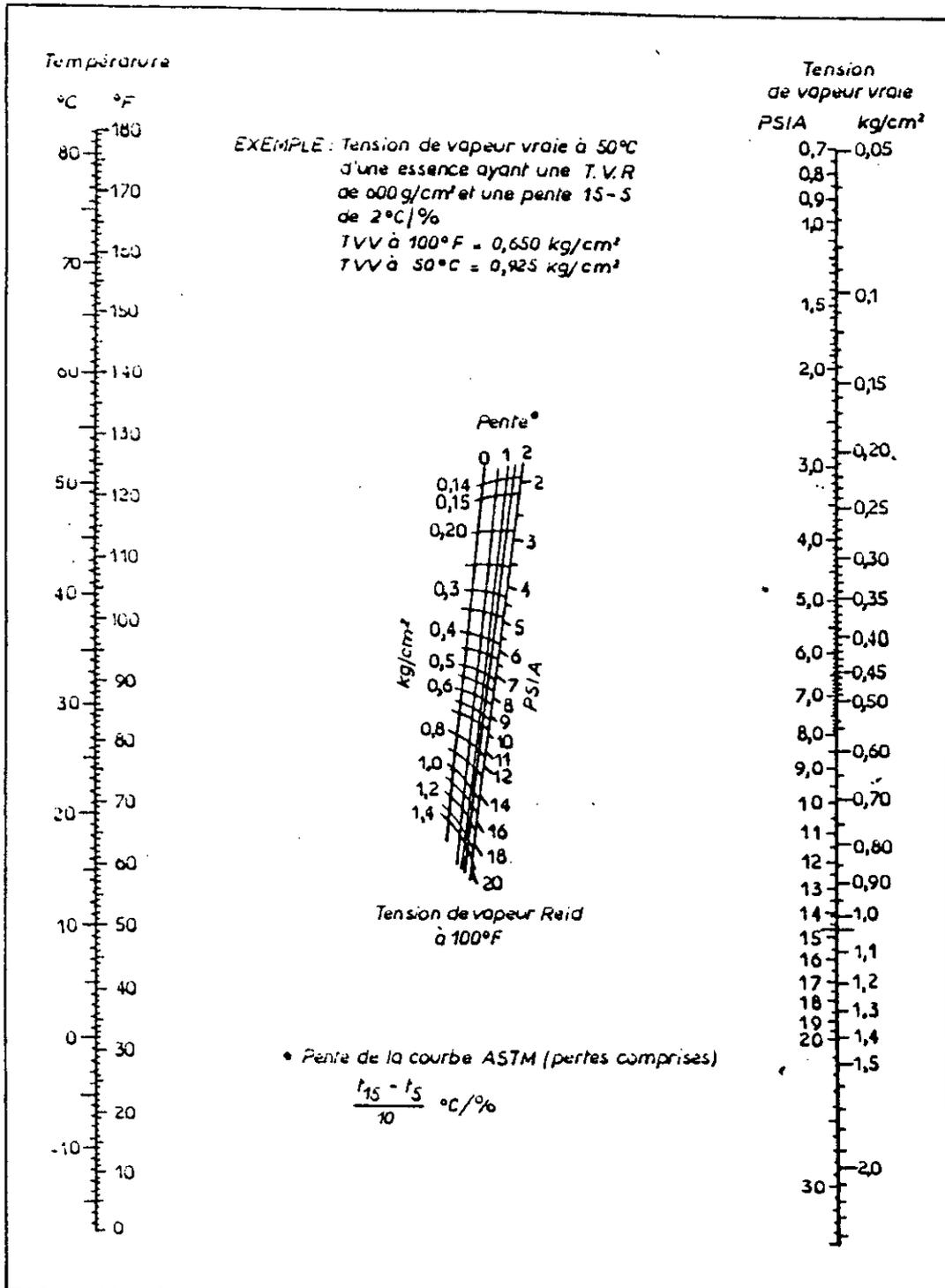


FIGURE 13: Corrélation entre la tension de vapeur REID (T.V.R.) et la tension de vapeur vraie (T.V.V.).[1]

102''

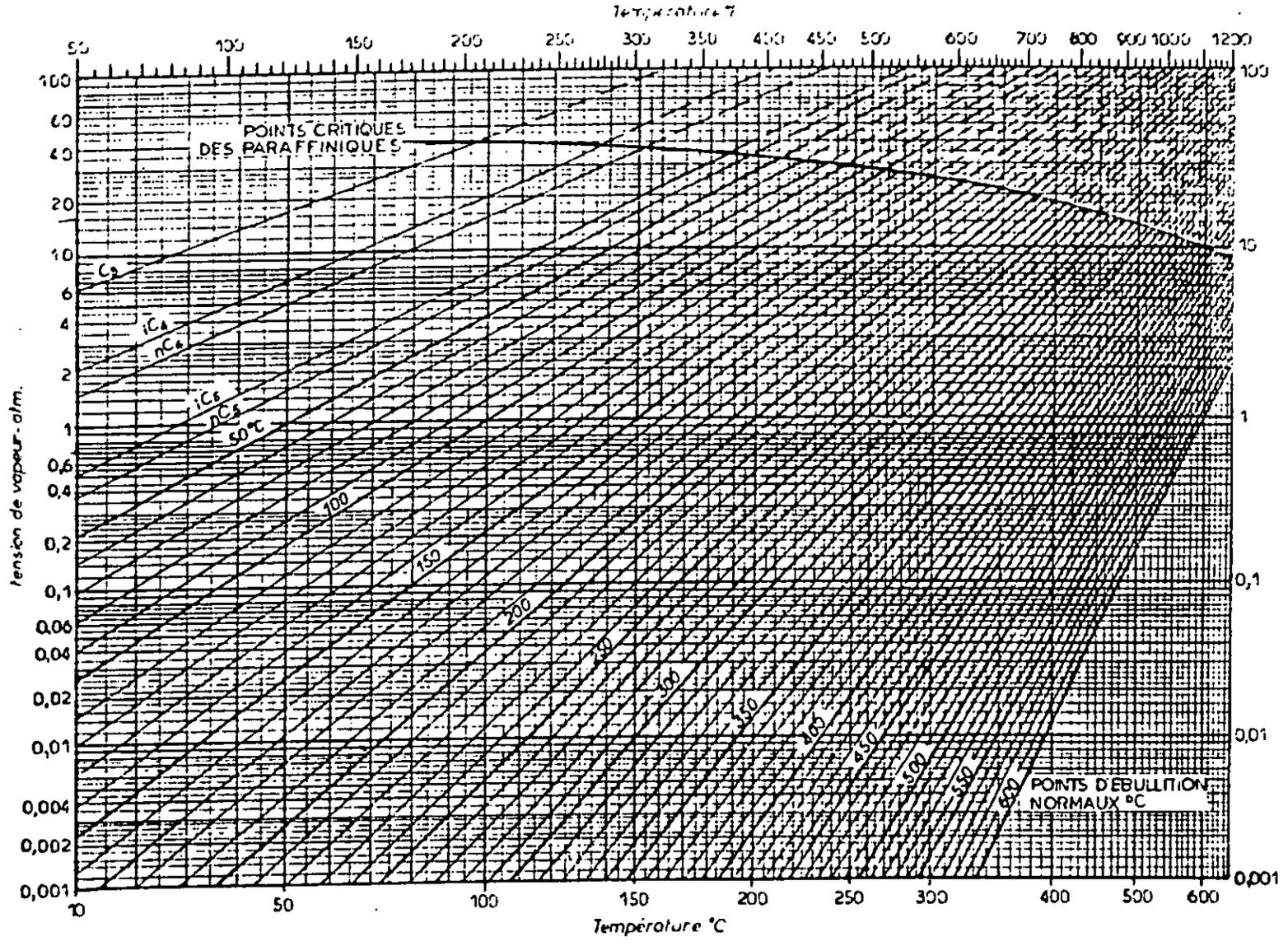


FIGURE 14: Courbe de tension de vapeur des hydrocarbures paraffiniques (Cox Chart).[1]

$$\ln(P_{vap}) = A - \frac{B}{C + T}$$

(309)

A, B, C sont les constantes d'Antoine; quelques valeurs pour quelques corps purs sont données sur le tableau (2) (Annexe 1).

T est la température en °C.

P_{vap} est la pression de vapeur, en mmHg.

7.1.4.1.2. Equation de Riedel:[58]

Cet auteur donne une expression d'estimation de la pression de vapeur en fonction des propriétés critiques:

$$\ln(P_{vap})_r = A - B/T_r + C \cdot \ln(T_r) + D \cdot T_r^6 \quad (310)$$

avec: (P_{vap})_r : pression de vapeur réduite, définie par: P_{vap}/P_c.

T_r : température réduite.

$$A = -35.Q \quad ; \quad B = -36.Q \quad ; \quad C = 42.Q + \alpha_c \quad ; \quad D = -Q$$

α_c : paramètre de Riedel, donné par:

$$\alpha_c = \frac{0,315 \cdot \psi_b \cdot \ln(101,325/P_c)}{0,0838 \cdot \psi_b \cdot \ln(T_{br})} \quad (311)$$

$$\psi_b = -35 + 36/T_{br} + 42 \cdot \ln(T_{br}) - T_{br}^6 \quad (312)$$

$$Q = 0,0838 \cdot (3,758 - \alpha_c) \quad (313)$$

T_{br} = T_{cb}/T_c : température d'ébullition réduite.

où: T_c : température critique, en °K.

P_c : pression critique, en KPascal.

T_{cb}: température d'ébullition, en °K.

T : température, en °K.

D'autres équations, basées sur la loi des états correspondants, permettent d'estimer la pression de vapeur. Parmi celles-ci, on peut citer:

* L'équation de Rankine-Kirchoff, cité par Prausnitz[10].

- * L'équation de Frost-Kalkwarf.Thodos [59].
- * Les équations de Riedel-Planck-Miller et de Thek-Stiel, citées par [58].
- * L'équation d'Abrams et al.[60], qui est une méthode de contribution de groupe.
- * L'équation d'Abrams modifiée par Machnick-Prausnitz.[61].
- * L'équation de Sivaraman et al.[62].

Toutes ces équations ne sont pas très efficaces, c'est pour cela qu'elles n'ont pas été détaillées.

7.1.4.2. Mélanges d'hydrocarbures et fractions pétrolières.

Selon la loi de RAOULT, pour les solutions idéales (ou à faible pression) la tension de vapeur vraie est une propriété additive.

$$(Pv.v)_m = \sum_i X_i \cdot (Pv.v)_i \quad (314)$$

où: $(Pv.v)_m$: pression de vapeur vraie du mélange.

$(Pv.v)_i$: pression de vapeur vraie du constituant i.

X_i : fraction molaire du constituant i.

La loi de Raoult est applicable pour tous les mélanges d'hydrocarbures pris dans des conditions suffisamment éloignées du point critique, ce qui est souvent le cas.[1]

Dans le cas où l'eau est injectée dans un mélange traitant des hydrocarbures, et que cette eau est présente en phase liquide hétérogène, on a:

$$(Pv.v)_m = (Pv.v)_{HC} + (Pv.v)_{eau} \quad (315)$$

où: $(Pv.v)_{HC}$: pression de vapeur vraie de l'hydrocarbure.

$(Pv.v)_{eau}$: pression de vapeur vraie de l'eau.

Pour les fractions pétrolières, la tension de vapeur Reid est mesurée puis convertie en tension de vapeur vraie. Elle est aussi estimée à partir de corrélations.

7.1.4.3. Estimation de la tension de vapeur des fractions pétrolières.

7.1.4.3.1. Corrélation de LEE-KESLER:[4]

Ces deux auteurs donnent une corrélation qui permet d'estimer la tension de vapeur à partir de deux données: La specific gravity (Sg) et la température moyenne d'ébullition (Teb):

$$\ln(Pvap) = \ln(Pn) + [(Sg/Sgn)^{0.5} - 1] \cdot [(Teb/T)^3 - 1] \cdot [3,214 - 3,756 \cdot (Teb/Teb)^2] \quad (316)$$

avec:

$$\ln(Pn) = 0,1047 + [259,7/(Tc + 55)] \cdot Te - 6,074 \cdot Te^{0.5} - 140,65 \quad (317)$$

$$Tc = Teb \cdot \{[(Teb + c)^{-1} - B] / [(T + C)^{-1} - B]\} \quad (318)$$

$$B = \{(T^* + C)^{-1} - (T_{eb} + C)^{-1} \cdot (T_{eb}/T^*)\} \cdot [1 - (T_{eb}/T^*)]^{-1} \quad (319)$$

$$T^* = 3870^\circ \text{K} \quad \text{et} \quad T_{eb}' \equiv 341,9^\circ \text{K}.$$

$$C = [(T_{eb}/T_{eb}') - 1] \cdot [10,15 - 0,1285 \cdot T_{eb}] \quad (320)$$

$$\text{Sgn} = 1,0475 - 1,511 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} + 7,127 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^2 - (116,4/T_{eb}) \quad (321)$$

où: P : en atm.

T : en °K.

7.1.4.3.2. Corrélation de CURL-PITZER:[33]

C'est une corrélation qui est aussi basée sur la loi des états correspondants:

$$\log(\text{Pvap})_r = \log(\text{Pvap})_r^{(0)} + \omega \cdot \log(\text{Pvap})_r^{(1)} \quad (322)$$

avec:

$$\log(\text{Pvap})_r^{(0)} = C - 1,192 \cdot B \quad (323)$$

$$\log(\text{Pvap})_r^{(1)} = 4,93 \cdot B \quad (324)$$

$$B = \log \Gamma_r - 0,0364 \cdot A \quad (325)$$

$$A = (36/\text{Tr}) - 35 - \text{Tr}^6 + 96,73 \cdot \log(\text{Tr}) \quad (326)$$

$$C = 7 \cdot \log(\text{Tr}) - 0,118 \cdot A \quad (327)$$

où: $(\text{Pvap})_r$: pression de vapeur réduite, = P_{vap}/P_c .

P_c : pression critique.

Tr : température réduite.

ω : facteur acentrique.

7.1.4.3.3. Corrélation de KESLER:[33]

Kesler propose une équation donnant la pression de vapeur réduite en fonction de la température réduite:

$$\begin{aligned} \log(\text{Pvap})_r = & 5,92714 - (6,09648/\text{Tr}) - 1,28862 \cdot \text{Ln}(\text{Tr}) + 0,169347 \cdot \text{Tr}^6 \\ & + \omega \cdot (15,2518 - (15,6875/\text{Tr}) - 13,4721 \cdot \text{Ln}(\text{Tr}) + 0,43577 \cdot \text{Tr}^6) \end{aligned} \quad (328)$$

où: Tr : température réduite, = T/T_c .

$(\text{Pvap})_r$: pression de vapeur réduite.

T_c et P_c : température et pression critiques.

ω : facteur acentrique.

B- Partie calcul.

Pour l'estimation de la tension de vapeur, trois corps purs, un mélange ternaire et trois fractions pétrolières ont été choisis. Les résultats de l'exécution de *PROPRI* donne les résultats présentés ci-dessous. La tension de vapeur est exprimée en atm. L'erreur calculée est une erreur relative.

CORPS	Corrélations utilisées	PROPRI	erreur
$C_{12}H_{26}$	- Kesler	0,9835	0,1
Valeur exp.	0,982 à 215,6°C		
C_7H_{14}	- Kesler	1,985	0,2
Valeur exp.	1,980 à 129,4°C		
C_7H_8	- Kesler	0,983	0,1
Valeur exp.	0,982 à 110°C		
Mélange ternaire	- Kesler	0,0136	-19,5
Valeur exp.	0,0169 à 25°C		
F.P.n°5	- Kesler	0,3565	-25,7
Valeur exp.	0,48 à 100°C		
F.P.n°8	- Kesler	0,0929	-70,0
Valeur exp.	0,31 à 100°C		
F.P.n°11	- Kesler	0,0139	-95,4
Valeur exp.	0,30 à 100°C		

Commentaire:

Nous tenons à remarquer qu'une seule corrélation, celle de KESLER, dans le cas de l'estimation de la tension de vapeur peut-être applicables parmi toutes celles qui ont été cités dans la partie théorique. Selon les résultats, nous remarquons que cette corrélation estime bien la pression de vapeur des corps purs, tandis qu'elle donne des erreurs élevées dans le cas des mélanges et des fractions pétrolières. L'utilisation de la composition n'améliore en rien du tout l'estimation de cette propriété.

7.2. L'enthalpie.

7.2.1. Définition.

L'enthalpie d'une substance exprime la quantité totale de chaleur contenue dans cette substance dont l'état thermodynamique doit être défini par la pression et la température. La Valeur absolue de l'enthalpie ne présente pas d'intérêt; généralement, seules ses variations entre deux états sont recherchés, puisqu'elles fournissent la quantité de chaleur à fournir ou à éliminer.

A pression constante, l'enthalpie s'écrit:

$$H = \int C_p \cdot dT + L \quad (329)$$

L représente la chaleur de changement d'état s'il y a lieu. L'intégrale représente la chaleur spécifique à l'état liquide et vapeur.

7.2.2. Enthalpie des hydrocarbures purs.

L'enthalpie des hydrocarbures purs est donnée sur des abaques en fonction de la température et de la pression [7]: Abaque de Maxwell. Les valeurs des enthalpies des principaux hydrocarbures légers paraffiniques, oléfiniques et aromatiques sont aussi données sur des tables.

Les diagrammes de Mollier sont aussi utilisés pour déterminer l'enthalpie des hydrocarbures purs en fonction de la pression, température et l'entropie du corps. Ces diagrammes sont utilisés dans l'étude des détente et surpression des gaz.

7.2.3. Enthalpie des mélanges d'hydrocarbures.

En général, l'enthalpie peut-être considérée comme une propriété additive, et ceci par des mélanges liquides jusqu'au voisinage du point critique et pour des mélanges gazeux à faible pression (0 - 1atm.).[7]

Pour ce type de mélanges, on peut donc écrire:

$$\Delta H_m = \sum X_i \Delta H_i \quad (330)$$

où: ΔH_m : enthalpie de mélange.

ΔH_i : enthalpie du constituant i.

X_i : fraction molaire du constituant i.

La variation de l'enthalpie des mélanges de vapeurs avec la pression à une température constante est similaire à celle d'un hydrocarbure pur ayant la même masse molaire que celle du mélange. Cette variation est donnée sur la figure (15).

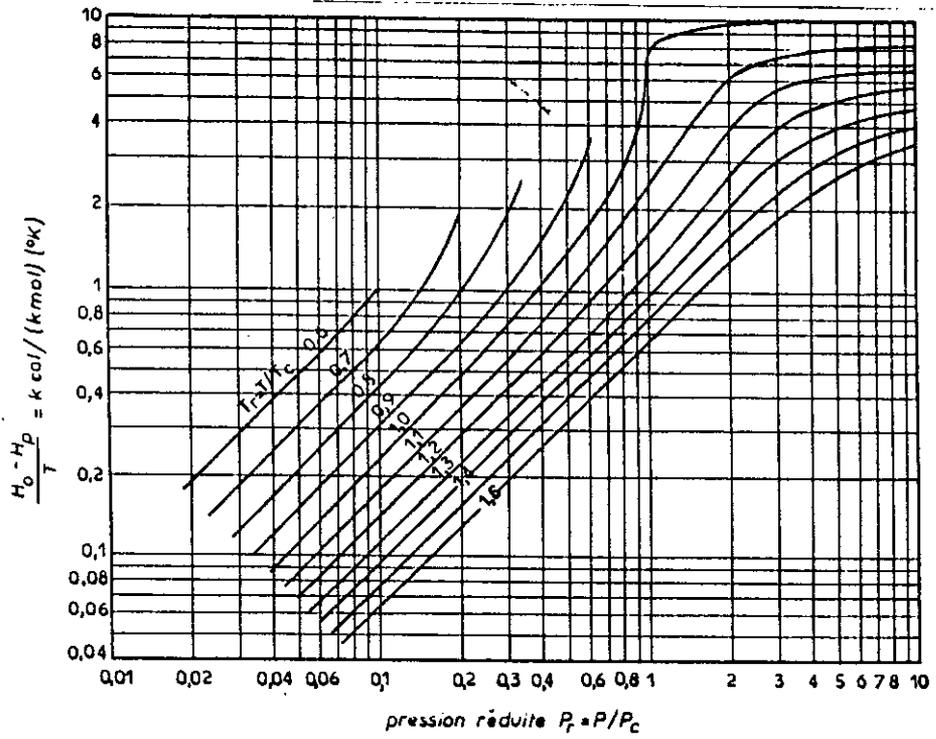


FIGURE 15: Variation de l'enthalpie molaire gazeuse en fonction de la pression.[1]

7.2.4. Enthalpie des fractions pétrolières.

L'identification des fractions pétrolières à des hydrocarbures purs au moyens de la température moyenne pondérée (T_{mav}) et du facteur de caractérisation Kuop a permis à Maxwell[7] d'établir des abaques donnant l'enthalpie des fractions pétrolières pour deux valeurs du Kuop: 12 et 11, et pour des T_{mav} variant de 200 à 800°F.

Une synthèse des travaux de Maxwell faite par "Shell Development Company" a permis d'aboutir à des abaques généralisées donnant l'enthalpie des fractions pétrolières en fonction de la T_{mav} et de la specific gravity pour les deux cas: vapeur et liquide, avec des corrections de Kuop et de pression: Figure (16).

7.3. La chaleur latente de vaporisation.

A- Partie théorique.

7.3.1. Définition- Fondement thermodynamique.

Les forces d'attraction entre les molécules d'un liquide sont considérablement plus fortes que celles des gaz: pour séparer donc les molécules d'un liquide et le convertir en vapeur, on doit faire absorber par ce liquide des quantités importantes de chaleur. La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser une mole de liquide contre une pression extérieure constante est appelée: Chaleur molaire de vaporisation ou enthalpie de vaporisation. C'est donc une mesure de la solidité des forces intermoléculaires dans un liquide.

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à températures constantes; alors que pour les mélanges, elle peut se faire, soit à pression constante et à température variable (ce qui est souvent le cas), soit à température constante et pression variable. La chaleur de vaporisation à une température donnée et à pression constante est définie comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et celle du liquide.

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut-être obtenue en fonction de la pression de vapeur (P_{vap}), à l'aide de l'équation de Clapeyron:

$$\Delta H_v = R.T.(-\ln(P_{vap})) + C_{ste} \quad (331)$$

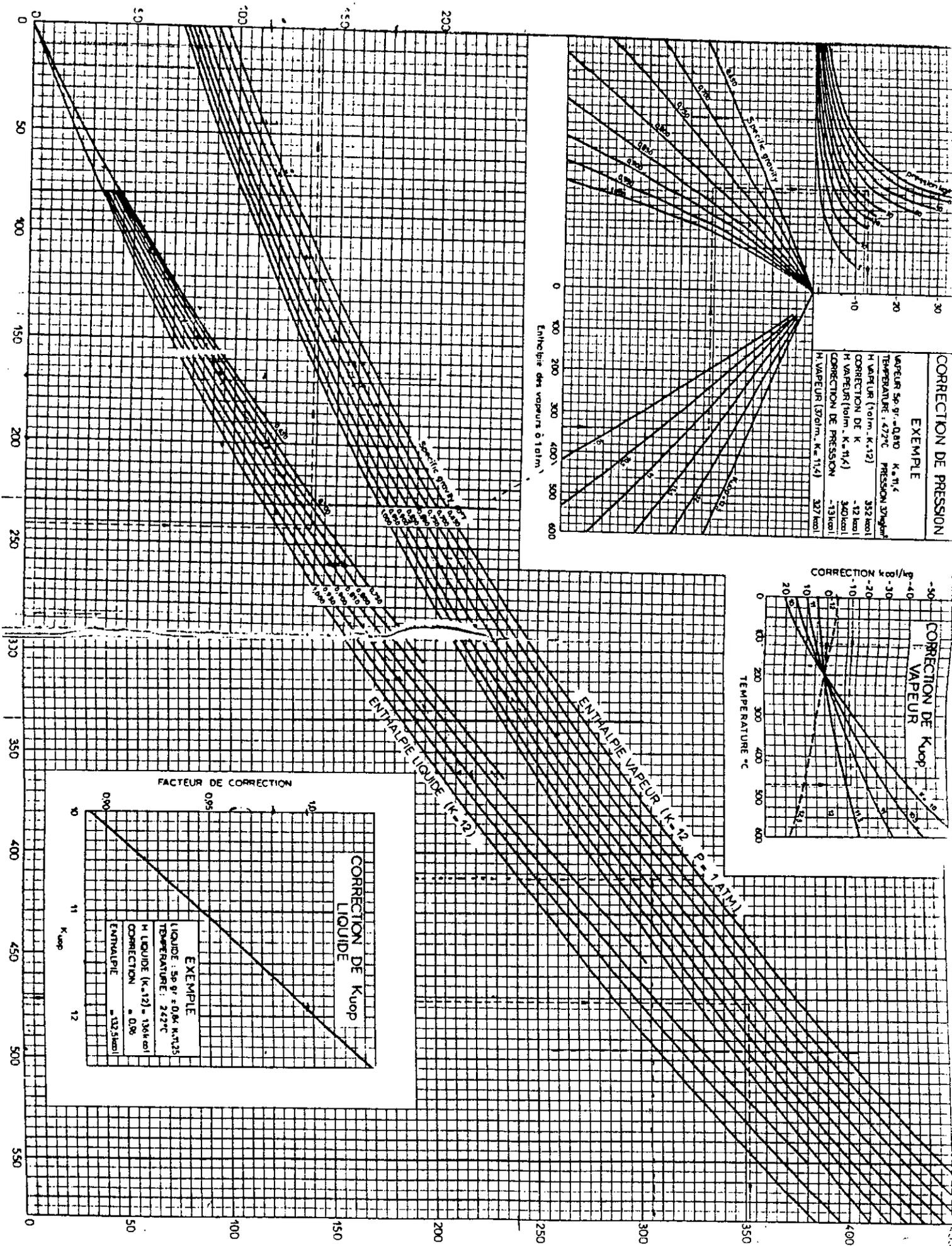
où: ΔH_v représente la chaleur latente de vaporisation.

7.3.2. Calcul de l'enthalpie de vaporisation des corps purs.

7.3.2.1. Méthode graphique.

Maxwell a donné des abaques donnant l'enthalpie de vaporisation en fonction de la pression de

FIGURE 16: Enthalpie des fractions pétrolières en fonction du Kuop, de la Sg et de la Tmav.[1]



vapeur pour différents hydrocarbures légers paraffiniques. Pour des hydrocarbures non paraffiniques, Maxwell propose un règle basée sur la proportionnalité entre les chaleurs latentes de vaporisation de deux hydrocarbures quelconques à la même pression réduite.

Des corrélations permettent d'estimer la chaleur de vaporisation d'un corps pur quelconque. La plupart d'entre-elles sont basées sur la loi des états correspondants.

7.3.2.2. Equation de PITZER:[4]

Pour $0,6 \leq Tr \leq 1,0$, Pitzer propose l'équation suivante:

$$\Delta H_v / (R \cdot T) = 7,08 \cdot (1 - Tr)^{0,354} + 10,95 \cdot \omega \cdot (1 - Tr)^{0,456} \quad (332)$$

où: ΔH_v est exprimée en cal/g.mole.

ω est le facteur acentrique.

7.3.2.3. Equation de RIEDEL:[64]

Riedel propose une équation pour le calcul de la chaleur de vaporisation au point d'ébullition avec une erreur maximale de 2%:

$$\Delta H_v = 1,093 \cdot R \cdot T_c \cdot \left[T_{br} \cdot \frac{\ln(P_c) - 1}{0,93 - T_{br}} \right] \quad (333)$$

où: T_{br} : T_{eb}/T_c : température d'ébullition réduite.

7.3.2.4. Equation de CHEN:[36]

Cet auteur donne aussi la chaleur de vaporisation à la température d'ébullition avec une erreur maximale de 2,1%. [36]

$$\Delta H_v = R \cdot T_c \cdot T_{br} \cdot \frac{3,978 \cdot T_{br} - 21,861 + 1,555 \cdot \ln(P_c)}{1,07 - T_{br}} \quad (334)$$

7.3.2.5. Equation de BRADFORD-THODOS:[65]

Cette équation permet de donner l'enthalpie de vaporisation à une température donnée; l'erreur est d'environ 4,7%. [65]

$$\Delta H_v = 800 \cdot M^{0,28} \cdot (1 - Tr)^{0,39} \quad (335)$$

où: M : masse molaire.

Tr : température réduite.

7.3.3. Calcul de l'enthalpie de vaporisation pour des mélanges d'hydrocarbures.

Les règles d'additivité applicables au calcul des enthalpies des mélanges sont similaires à celle du calcul de l'enthalpie de vaporisation de mélange d'hydrocarbures.

7.3.4. Estimation de l'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières.

L'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières peut-être déterminée à partir des abaques de Maxwell en utilisant la T_{mav} comme point d'ébullition normal et la pression pseudo-critique pour la détermination de la pression réduite. Sinon, des corrélations permettent d'aboutir à cette propriété. Les plus fiables sont données ci-dessous.

7.3.4.1. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1980):[34]

Pour des fractions pétrolières légères ($100 < T_{\text{eb}} < 850^{\circ}\text{F}$), ces auteurs proposent des corrélations donnant la chaleur de vaporisation (en Btu/Lb.mole) en fonction de la température d'ébullition (en $^{\circ}\text{R}$) et de la specific gravity.

$$\Delta H_v = 8,48585.(T_{\text{eb}})^{1,1347}.(S_g)^{0,0214} \quad (336)$$

7.3.4.2. Corrélation de RIAZI-DAUBERT(1987):[54]

Un autre type de corrélations a été proposé par ces deux auteurs, pour $M = 70 - 300$ et $T_{\text{eb}} = 80 - 650^{\circ}\text{F}$:

$$\Delta H_v = 8,20613.(T_{\text{eb}})^{1,14086}.(s_g)^{9,77089.10^{-3}} \quad (337)$$

7.3.4.3. Corrélation de NERST-BINGHAM:[21]

Cette équation donne la chaleur de vaporisation (en cal/g) en fonction de la température (en $^{\circ}\text{K}$) et de la masse molaire M :

$$\Delta H_v = (17 + 0,011.T_{\text{eb}}).T_{\text{eb}}.M^{-1} \quad (338)$$

D'autres équations permettent l'estimation de la chaleur de vaporisation pour chaque famille d'hydrocarbures présents dans une fraction pétrolière (paraffines:P, naphthènes:N, aromatiques:A). La loi d'additivité classique est appliquée pour le calcul de la chaleur de vaporisation de la fraction:

$$\Delta H_v = \Delta H_{v_P}.X_P + \Delta H_{v_N}.X_N + \Delta H_{v_A}.X_A \quad (339)$$

Parmi ces corrélations, nous avons:

7.3.4.4. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Ces auteurs proposent des corrélations applicables pour les fractions légères ($T_{\text{eb}} < 200^{\circ}\text{C}$), en fonction de la masse molaire M et de la température moyenne d'ébullition T_{eb} (en $^{\circ}\text{C}$):

$$\Delta H_{v_p} (\text{cal/g}) = -0,1429.M - 0,0704.Teb + 97,1884 \quad (340)$$

$$\Delta H_{v_N} (\text{cal/g}) = -0,1994.M - 0,1104.Teb + 110,7674 \quad (341)$$

$$\Delta H_{v_A} (\text{cal/g}) = -0,2154.M - 0,1145.Teb + 120,1306 \quad (342)$$

7.3.4.5. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fractions lourdes, ces auteurs proposent le système d'équation suivant, donnant la chaleur de vaporisation (en cal/g) en fonction de la température d'ébullition (en °K):

$$\Delta H_{v_p} = -89,01 \cdot 10^{-6} \cdot Teb^3 + 8,37 \cdot 10^{-2} \cdot Teb^2 + 15,88 \cdot Teb - 7032 \quad (343)$$

$$\Delta H_{v_N} = 33,86 \cdot 10^{-8} \cdot Teb^3 - 4,43 \cdot 10^{-4} \cdot Teb^2 + 0,2469 \cdot Teb - 40,55 \quad (344)$$

$$\Delta H_{v_A} = -1,86 \cdot 10^{-4} \cdot Teb^3 + 0,44 \cdot Teb^2 - 290,46 \cdot Teb + 71470,85 \quad (345)$$

7.3.5. Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température.

*- Equation de WATSON:[36]

Watson donne la chaleur de vaporisation ($\Delta H_{v(T_2)}$) une température quelconque (T_2) en fonction d'une chaleur de vaporisation connue ($\Delta H_{v(T_1)}$) à une température (T_1):

$$\Delta H_{v(T_2)} = \Delta H_{v(T_1)} \cdot \left[\frac{1 - Tr_2}{1 - Tr_1} \right]^{0,38} \quad (346)$$

où: Tr_1 et Tr_2 sont les températures réduites.

B- Partie calcul.

Pour l'estimation de cette propriété à partir de notre logiciel, nous prenons trois corps purs, un mélange ternaire et quatre fractions pétrolières. Les résultats sont donnés ci-dessous. La chaleur de vaporisation est calculée à la température d'ébullition (en cal/g). L'erreur calculée est une erreur relative.

CORPS	Corrélations utilisées	PROPR1	erreur	PROPR2	erreur
C ₁₂ H ₂₆	- Riazi-Daubert (1980)	57,52	-6,0	55,06	-10,1
	- Riazi-Daubert (1987)	58,19	-4,9	55,73	-8,9
	- Nerst-Bingham	61,23	0,0	58,67	-4,2
	- Bradford-Thodos	61,23	0,0	59,44	-2,9
	- Kitous et Bouamra	--	--	55,45	-9,4

Valeur exp.	61,23				
C ₇ H ₁₄	- Riazi-Daubert (1980)	77,85	-0,90	78,25	-0,4
	- Riazi-Daubert (1987)	78,61	0,05	79,01	0,6
	- Nerst-Bingham	81,06	3,2	81,46	3,7
	- Bradford-Thodos	80,64	2,6	80,86	2,9
	- Kitous et Bouamra	--	--	79,86	1,6
Valeur exp.	78,57				
C ₇ H ₈	- Riazi-Daubert (1980)	86,71	0,7	85,46	-0,7
	- Riazi-Daubert (1987)	87,43	1,6	86,19	0,1
	- Nerst-Bingham	90,14	5,1	88,88	3,3
	- Bradford-Thodos	84,76	-1,5	84,13	-2,2
	- Kitous et Bouamra	--	--	87,73	1,9
Valeur exp.	86,07				
Mélange ternaire	- Riazi-Daubert (1980)	72,29	-1,8	70,29	-4,6
	- Riazi-Daubert (1987)	73,02	-0,8	71,02	-3,6
	- Nerst-Bingham	75,64	2,7	73,59	-0,08
	- Bradford-Thodos	75,34	2,3	74,03	0,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	72,93	-0,9
Valeur exp.	73,65				
F.P.n°2	- Riazi-Daubert (1980)	73,98	-5,0	73,31	-5,9
	- Riazi-Daubert (1987)	74,75	-4,0	74,08	-4,9
	- Nerst-Bingham	77,07	-1,0	76,38	-1,9
	- Bradford-Thodos	78,84	1,2	78,32	0,6
	- Kitous et Bouamra	--	--	77,50	-0,5
Valeur exp.	77,88				

F.P.n° 28	- Riazi-Daubert (1980)	73,99	-8,0	75,21	-6,5
	- Riazi-Daubert (1987)	74,80	-7,0	76,02	-5,5
	- Nerst-Bingham	76,84	-4,5	78,08	-2,9
	- Bradford-Thodos	81,78	1,7	82,47	2,5
	- Kitous et Bouamra	--	--	80,49	0,06
Valeur exp.	80,44				
F.P.n° 30	- Riazi-Daubert (1980)	69,14	-1,4	67,49	-3,8
	- Riazi-Daubert (1987)	69,87	-0,4	68,21	-2,7
	- Nerst-Bingham	72,50	3,4	70,80	-0,9
	- Bradford-Thodos	72,88	3,9	71,74	2,3
	- Kitous et Bouamra	--	--	70,56	0,6
Valeur exp.	70,13				
F.P.n° 33	- Riazi-Daubert (1980)	65,82	-5,9	63,89	-8,7
	- Riazi-Daubert (1987)	66,52	-4,9	64,59	-7,7
	- Nerst-Bingham	69,42	-0,8	67,42	-3,7
	- Bradford-Thodos	68,83	-1,7	67,47	-3,6
	- Kitous et Bouamra	--	--	66,20	-5,4
Valeur exp.	70,00				

Commentaire:

Nous remarquons que toutes les corrélations utilisées pour le calcul de la chaleur de vaporisation sont bonnes.

Dans le programme *PROPRI*, et pour les fractions pétrolières, la corrélation de Bradford-Thodos est recommandée.

Dans le programme *PROPR2*, les corrélations de Bouamra et kitous sont bonnes aussi bien pour les corps purs que pour les fractions pétrolières. La corrélation de Nerst-Bingham est recommandée, dans ce cas.

7.4. Chaleur spécifique.

A- Partie théorique.

7.4.1. Définition.

La chaleur spécifique, encore appelée capacité calorifique, est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids pour augmenter sa température d'un degré; elle est exprimée en kcal/kg.°C = 1thermie/t.°C = 1btu/lb.°F.

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

$$C_p = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right]_{(P=\text{cste})} \quad (347)$$

et

$$C_v = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right]_{(V=\text{cste})} \quad (348)$$

Il existe une relation liant les deux capacités calorifiques lorsqu'il s'agit d'un gaz parfait:

$$C_p = C_v + R \quad (349)$$

où: R représente la constante des gaz parfaits.

7.4.2. Chaleurs spécifiques des corps purs gazeux et de leurs mélanges.

Les hydrocarbures gazeux dévient considérablement du gaz parfait, sauf à basse pression. Donc, à basse pression ($P \ll 1\text{atm.}$), la chaleur spécifique des hydrocarbures gazeux peut-être déterminée de la même manière que pour le gaz parfait. Des corrélations permettent de donner cette propriété en fonction de la température; elles sont de la forme:

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (349)$$

où: A, B, C sont des constantes qui sont généralement tabulées.

A des pressions plus élevées, plusieurs corrélations basées sur la loi des états correspondants permettent de donner la chaleur spécifique à partir de celle du gaz parfait.

La chaleur spécifique est une propriété additive:

$$C_{p_m} = \sum_i M_i \cdot C_{p_i} \quad (350)$$

où: M_i : représente la fraction molaire du constituant i .

C_{p_i} : chaleur spécifique du constituant i .

C_{p_m} : chaleur spécifique de mélange.

7.4.3. Chaleur spécifique des liquides et de leurs mélanges.

Plusieurs types de corrélations ont été proposées pour estimer la chaleur spécifique des liquides (méthodes basées sur la contribution de groupe, ou basées sur la loi des états correspondants). La plupart d'entre elles, surtout celles basées sur la loi des états correspondants, nécessitent la connaissance d'une chaleur spécifique de corps de référence. Les valeurs des chaleurs spécifiques des corps purs liquides sont en général tabulées ou données sur des abaques, en fonction de la température (Figure 17).

Pour les mélanges liquides, la chaleur spécifique est pondérée, connaissant la fraction massique (M_i) et la chaleur spécifique (C_{p_i}) de chaque constituant i du mélange (équation: 350).

7.4.4. Corrélations donnant la chaleur spécifique des fractions pétrolières.

7.4.4.1. Corrélations selon API:[53]

A partir de l'API[53], les équations suivantes sont proposées:

Type1:

$$C_p = [(0,6811 - 0,308.S_g) + (0,000815 - 0,000306.S_g).T].(0,055.K + 0,35) \quad (351)$$

où: C_p : chaleur spécifique, en Btu/Lb.°F.

K : facteur de caractérisation, $Kuop$.

T : température, en °F.

S_g : specific gravity 60/60°F.

Type2:

Pour $Tr < 0,85$:

$$C_p = A + B.T + C.T^2 \quad (352)$$

avec:

$$A = -1,17126 + (0,023722 + 0,024907.1S_g).K + (1,14982 - 0,046535.K)/S_g \quad (353)$$

$$B = 10^{-4}.(1 + 0,02463.K).(1,12172 - 0,277634/S_g) \quad (354)$$

$$C = (-10^{-8}).(1 + 0,82463.K).(2,9027 - 0,70958/S_g) \quad (355)$$

où: C_p : chaleur spécifique, en Btu/lb.°F.

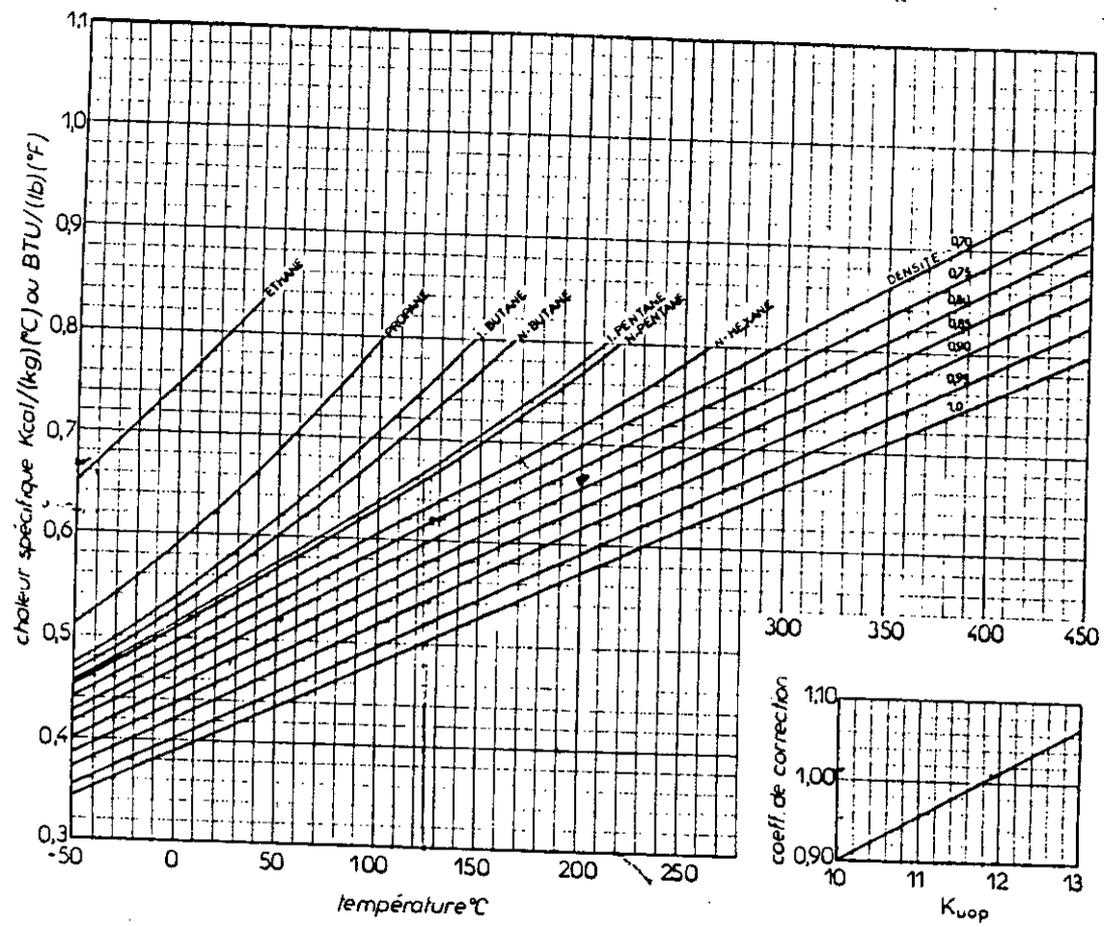


FIGURE 17: Chaleur spécifique des hydrocarbures et fractions pétrolières liquides.[1]

T : température, en °R.

K : facteur Kuop.

7.4.4.2. Corrélation de WATSON-NELSON:[8]

Pour $0 \leq T \leq 1400^\circ\text{F}$, ces auteurs proposent une corrélation donnant la chaleur spécifique en fonction de la température T et du facteur Kuop (K)

$$C_p = (0,045.K + 0,233) + (0,44 + 0,01777.K).10^{-3}.T - 0,153.10^{-6}.T^2 \quad (356)$$

7.4.4.3. Corrélation de FALLON-WATSON:[67]

Pour $Tr \leq 0,85$, ces auteurs proposent une corrélation donnant la chaleur spécifique (en cal/g) en fonction de la température T (en °F), la densité API, et du facteur Kuop:

$$C_p = (0,355 + 0,128.10^{-2}.API + (0,503 + 0,117.10^{-2}.API).10^{-3}.T).(0,05.K + 0,41) \quad (357)$$

7.4.4.4. Corrélation de LEE-KESLER:[68]

Cette corrélation donne la chaleur spécifique des vapeurs en fonction du facteur Kuop, de la température T et de la specific gravity:

$$C_p = a + b.K - (C + d.K + e.K^2).10^{-4}.T - f.T^2 - CF[g + i.Sg - (j - m.Sg).10^{-4}.T + (n + p.Sg).10^{-7}.T^2] \quad (358)$$

avec:

$$CF = [(12,5/K - 1).(10/K - 1).100]^2 \quad (359)$$

$$a = -0,32646 \quad ; \quad b = 0,02678 \quad ; \quad c = 1,3892 \quad ; \quad d = -1,2122 \quad ; \quad e = 0,03803 \quad ; \quad f = 1,5393$$
$$g = 0,084773 \quad ; \quad i = -0,080809; \quad j = 2,1773 \quad ; \quad n = -2,0826 \quad ; \quad m = 0,78649 \quad ; \quad p = -0,70423.$$

7.4.4.5. Corrélations de KITOUS-CHITOUR:[17]

Pour chaque famille d'hydrocarbures (paraffines:P, naphènes:N, aromatiques:A), ces deux auteurs proposent, pour les fractions légères ($T_{eb} < 200^\circ\text{C}$), les équations suivantes:

$$C_{pP} \text{ (cal/mole.}^\circ\text{C)} = 0,195.M + 9,606.10^{-2}.T_{eb} + 10,7945 \quad (360)$$

$$C_{pN} \text{ (cal/mole.}^\circ\text{C)} = 0,2214.M + 0,1225.T_{eb} - 3,1195 \quad (361)$$

$$C_{pA} \text{ (cal/mole.}^\circ\text{C)} = 0,2007.M + 0,1067.T_{eb} - 4,7023 \quad (362)$$

Dans ce type de corrélations, la chaleur spécifique est molaire. elle se pondère en fraction molaire X_i de la manière suivante:

$$C_{p_m} = C_{pP}.X_P + C_{pN}.X_N + C_{pA}.X_A \quad (363)$$

De même , pour les corrélations de Bouamra-Chitour, suivantes:

7.4.4.6. Corrélations de BOUAMRA-CHITOUR:[18]

Pour les fractions lourdes ($T_{eb} > 200^\circ \text{C}$) et pour chaque famille d'hydrocarbure, nous avons les équations suivantes:

$$C_{pP} = 48,94 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 - 1,49 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 - 12,6 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 79,22 \quad (364)$$

$$C_{pO} = 51,87 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 - 2,82 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^2 - 14,55 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb} + 96,85 \quad (365)$$

$$C_{pA} = 63,39 \cdot 10^{-8} \cdot T_{eb}^3 - 6,78 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb}^2 + 0,3268 \cdot T_{eb} - 38,72 \quad (366)$$

Une autre propriété qui peut-être considérée comme faisant partie des propriétés thermiques est la conductivité thermique. Dans notre programme, une seule corrélation (celle de Kern) a été introduite pour la prédiction de cette propriété; la partie calcul ne sera pas évoquée dans le cas de cette propriété car nous n'avons pas pu avoir de données expérimentales de fractions pétrolières, sur cette propriété.

7.5. La conductivité thermique.

7.5.1. Définition.

La conductivité thermique exprime le flux de chaleur dans un milieu, rapporté à l'unité de temps, de surface perpendiculaire à la direction du flux et du gradient de température entre les faces d'entrée et de sortie .

La conductivité thermique des liquides est généralement indépendante de la pression , sauf au voisinage du point critique où le liquide devient similaire à un gaz dense. Celle des gaz est étroitement liée à la pression du gaz . Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la conductivité thermique des liquides, et nous donnons les corrélations les plus fiables pour l'estimation de cette propriété; celles-ci ne sont pas nombreuses dans le cas de cette propriété.

7.5.2. Estimation de la conductivité thermique des corps purs liquides.

7.5.2.1. Corrélation de KERN:[8]

Kern propose une équation donnant la conductivité thermique λ_T (en Btu/hr.ft².°F/ft) à la température T (en °F):

$$\lambda_T = (0,06775/S_g) \cdot (1,0096 - 0,0003 \cdot T) \quad (367)$$

Kern donne aussi une corrélation pour les vapeurs à 1atm., en fonction de la masse molaire M et de la température T:

$$\lambda_T = (0,0147712 + 4,200877 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,775929 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 - 9,733351 \cdot 10^{-14} \cdot T^3) + (-1,888013 \cdot 10^{-3} - 3,1682262 \cdot 10^{-6} \cdot T) \cdot \log(M) \quad (368)$$

7.5.2.2. Corrélation de SATO-REIDEL:[10]

Ces deux auteurs donnent la conductivité thermique du liquide au point d'ébullition normal (λ_{Lb}) (en cal/cm.s.K), en fonction de la masse molaire M.

$$\lambda_{Lb} = 2,64 \cdot 10^{-3} \cdot M^{-1/2} \quad (369)$$

Pour estimer la conductivité thermique à n'importe quelle autre température, l'équation suivante, citée par Prausnitz[10], est proposée:

$$\lambda_L = \lambda_{Lb} \cdot (Cp/Cp_b) \cdot (\rho/\rho_b)^{4/3} \cdot (Teb/T) \quad (370)$$

où: Cp et Cp_b : chaleurs spécifiques molaires du liquide à T et Teb , en cal/g.mole.°K.

ρ et ρ_b : masses volumiques à T et Teb , en gmole/cm³.

T et Teb : température et température normale d'ébullition, en °R.

λ_L : conductivité thermique à T, en cal/cm.s.°K.

Ces corrélations peuvent aussi être utilisées pour les fractions pétrolières, en utilisant la T_{mav} à la place de la Teb .

B- Partie calcul:

Dans cette partie, nous considérons trois corps purs et trois fractions pétrolières pour le calcul de la chaleur spécifique, à partir du programme *PROPRI*. Les résultats de calcul sont donnés dans le tableau suivant. L'erreur calculée est une erreur relative. La chaleur spécifique est exprimée en cal/g.degrés.

CORPS	Corrélations utilisées	PROPRI	erreur
C ₁₂ H ₂₆	- Fallon - Watson	0,6781	72,4
	- API: type 2	0,4353	10,7
Valeur exp.	0,3933		
C ₇ H ₁₄	- Fallon - Watson	0,5421	37,8
	- API: type 2	0,2848	-18,4
Valeur exp.	0,3207		
C ₇ H ₈	- Fallon - Watson	0,5086	89,0
	- API: type 2	0,2306	-14,3
Valeur exp.	0,2691		

F.P.n°2	- Fallon - Watson	0,5593	-8,3
	- API: type 2	0,3052	-49,9
Valeur exp.	0,6100		
F.P.n°28	- Fallon - Watson	0,5563	43,9
	- API: type 2	0,2981	-22,9
Valeur exp.	0,3865		
F.P.n°30	- Fallon - Watson	0,5893	64,5
	- API: type 2	0,3387	-5,5
Valeur exp.	0,3583		

Commentaire:

Dans le cas de cette propriété, nous remarquons que la corrélation selon API (type 2) peut approcher la propriété, mais avec une erreur élevée. PROPR2 n'améliore en rien cette estimation. En conclusion, on peut dire que parmi toutes les propriétés thermiques citées dans ce chapitre, seule la chaleur de vaporisation est bien estimée à partir de corrélations.

DEUXIEME

PARTIE

VI- DEUXIEME PARTIE: Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état.

A- Partie théorique.

1. Introduction.

Nous avons remarqué dans la première partie de notre travail, qu'il existe de nombreuses corrélations qui permettent l'estimation avec un pourcentage d'erreur assez acceptable des propriétés physico-chimiques des mélanges et des fractions pétrolières, connaissant quelques propriétés expérimentales. Cependant, les propriétés thermodynamiques telles que: l'enthalpie et l'entropie ne peuvent être déterminées à partir d'équations ou de corrélations simples. Des abaques établies en fonction de la température et de la pression du système permettent la détermination de ces propriétés. En général, ces abaques sont basés sur des résultats expérimentaux. C'est notamment le cas des abaques donnés par Maxwell pour les corps purs, et aussi par application de la loi des états correspondants pour les fractions pétrolières connaissant le $Kuop$ et la T_{mav} . D'autre part, une méthode de calcul très utilisée pour l'étude des équilibres liquide-vapeur permet l'estimation des propriétés thermodynamiques d'un corps donné. Elle est basée sur l'utilisation des équations d'états.

Une équation d'état est une relation entre la pression, la température et le volume, de la forme:
 $f(T,P,V) = 0$.

Plus d'une centaines d'équations d'état ont été proposées, depuis VAN-DER-WAALS (1873), mais peu d'entre-elles donnent des résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Le choix de l'équation d'état à utiliser dépend du pourcentage d'erreur acceptable, du domaine d'utilisation et de la nature et la composition du mélange. Les domaines de pression et de température sont deux autres facteurs à considérer dans le choix du type d'équation d'état, dans le cas de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur pour la simulation des procédés industriels.

Pour cette deuxième partie de notre travail, nous allons considérer le calcul du facteur de compressibilité Z , du volume molaire V_m , de l'enthalpie d'excès (H^*-H) et de l'entropie d'excès (S^*-S) du mélange ainsi que des fractions pétrolières, à partir de la loi des états correspondants

à trois paramètres de LEE-KESLER , èt de l'équation d'état de SOAVE-REDLISH-KWONG (SRK).

Le choix de ces deux équations est basé sur le fait que ce sont des équations qui sont largement utilisées dans le domaine des hydrocarbures.[4],[10].

Ci-après une partie introduisant les équations d'état:

2. Equation d'état des gaz parfaits.

Anciennement, les chimistes considéraient la matière comme un gaz parfait (sans interactions internes). L'équation d'état qui régit le gaz parfait est:

$P.V = Cste$ (équation de BOYLE-MARIOTTE).

Des recherches ont montrés que la pression était une fonction de la température. Ceci a conduit à l'équation d'état des gaz parfaits suivante:

$$P.V. = R.T \quad (371)$$

où: R représente la constante des gaz parfaits.

3. Equation d'état de VAN-DER-WAALS:[4]

L'équation d'état des gaz parfaits a été établie en admettant que l'énergie des molécules est d'origine cinétique seulement (mouvement de translation, de rotation de la molécule, vibration des liaisons). Cependant, ceci n'est valable que lorsque la pression est très faible ($P \rightarrow 0$). Dans le cas contraire, les forces de cohésion sont mises en évidence. La résultante de ces forces au voisinage de la paroi est dirigée vers l'intérieur. Ainsi, la pression mesurée réellement est inférieure à celle calculée pour un gaz parfait. Dans ce cas, le gaz est considéré comme étant réel, et il est plus compressible. Van-Der-Waals (1873) a établi théoriquement que la pression interne due à l'attraction mutuelle des molécules est inversement proportionnelle au carré du volume molaire; d'où l'équation de Van-Der-Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R T \quad (372)$$

ou

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (373)$$

Les constantes a et b dépendent du fluide considéré.

Van-Der-Waals a remarqué que l'isotherme critique (diagramme P-V-T: figure 18) possède un point d'inflexion. Cette caractéristique est traduite mathématiquement par les équations (246) et (247) du chapitre précédent. En appliquant ceci à l'équation de Van-Der-Waals, nous aurons:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(R T_c)^2}{P_c} \quad (374)$$

et

$$b = 0,125 \cdot \frac{R T_c}{P_c} \quad (375)$$

où: T_c et P_c sont les paramètres critiques.

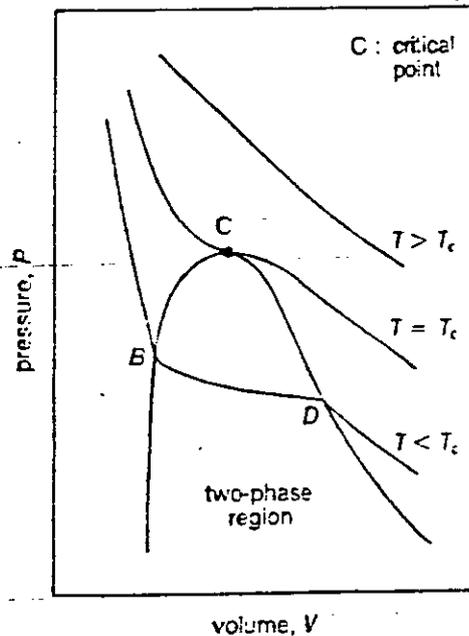


FIGURE 18: Diagramme P-V-T du corps pur.

4. Loi des états correspondants: Corrélations à deux paramètres.

Le fluide réel est donc compressible. On définit ainsi le facteur de compressibilité Z, donné par:

$$P.V = Z.R.T \quad (376)$$

Cette équation représente l'équation d'état des gaz réels. L'équation de Van-Der-Waals peut donc

se mettre sous la forme réduite suivante:

$$Z = 1 + \frac{Pr}{8 \cdot Z \cdot Tr - Pr} - \frac{27 \cdot Pr}{(8 \cdot Z \cdot Tr)^2} \quad (377)$$

où: $Pr = P/P_c$ et $Tr = T/T_c$: propriétés réduites.

D'après cette équation, nous pouvons remarquer que Z ne dépend que des paramètres réduits. Par conséquent, toutes les substances ayant les mêmes paramètres réduits auront le même facteur de compressibilité; ils sont donc dans deux états correspondants. C'est la loi des états correspondants.

le facteur de compressibilité Z est souvent corrélé en fonction de deux paramètres (Tr et Pr), d'où l'appellation de corrélation à deux paramètres: $Z = f(Tr, Pr)$.

Les corrélations à deux paramètres ont permis une généralisation des propriétés thermodynamiques. Cependant, pour des molécules non sphériques, nous remarquons qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants.

5. Corrélations à trois paramètres.

Plusieurs types de paramètres ont été proposés pour représenter l'écart par rapport à la loi des états correspondants à deux paramètres. Parmi ces paramètres, il y a eu le facteur de compressibilité critique Z_c , le paramètre de Riedel α_c . Cependant, le paramètre qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω , qui tient compte de la non sphéricité de la molécule. Il est défini par:

$$\omega = -\log(Pr^S) + 1 \quad \text{à } Tr = 0,7 \quad (378)$$

Pr^S représente la pression de vapeur réduite à $Tr = 0,7$.

Le facteur de compressibilité, ainsi que toute autre fonction thermodynamique (ϕ) est exprimée en fonction du facteur acentrique ω à partir d'une relation[52] de la forme:

$$\phi = \phi(Pr, Tr)^{(0)} + \omega \cdot \phi(Pr, Tr)^{(1)} \quad (379)$$

où: $\phi(Pr, Tr)^{(0)}$: fonction thermodynamique pour une molécule sphérique.

$\phi(Pr, Tr)^{(1)}$: fonction thermodynamique qui dévie à la sphéricité.

En général, $\phi(Pr, Tr)^{(0)}$ et $\phi(Pr, Tr)^{(1)}$ sont tabulées.

L'équation de Pitzer permet aussi le calcul des propriétés thermodynamiques d'excès. Les valeurs de $\phi(Pr, Tr)^{(0)}$ et de $\phi(Pr, Tr)^{(1)}$ pour le cas des propriétés d'excès ont été tabulées aussi,

en fonction des paramètres Tr et Pr .

Pour la représentation de l'équation de Pitzer sur un calculateur numérique, Lee et Kesler [41] ont proposé une nouvelle expression de l'équation de Pitzer en utilisant un corps de référence (le n-octane). L'équation est de la forme:

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot (Z^{(1)} - Z^{(0)}) / \omega^{(1)} \quad (380)$$

où: $Z^{(1)}$ et $\omega^{(1)}$ représentent le facteur de compressibilité et le facteur acentrique du fluide de référence ($\omega^{(1)} = 0,3978$).

Les expressions de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ sont représentées par la forme réduite de l'équation modifiée de BENNEDICT-WEBB-RUBIN (BWR) donnée par:

$$Z = \left(\frac{Pr \cdot Vr}{Tr} \right) = 1 + \frac{B}{Vr} + \frac{C}{Vr^2} + \frac{D}{Vr^5} + \frac{c4}{Tr^3 \cdot Vr^2} \cdot \left(\beta + \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \cdot \exp \left(- \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \quad (381)$$

avec:

$$Vr = V \cdot Pc / (R \cdot Tc) \quad (382)$$

$$B = b_1 - b_2 / Tr - b_3 / Tr^2 - b_4 / Tr^3 \quad (383)$$

$$C = c_1 - c_2 / Tr + c_3 / Tr^3 \quad (384)$$

$$D = d_1 + d_2 / Tr \quad (385)$$

Les constantes b_i , c_i et d_i sont données dans le tableau (3), en annexe(1):[10], pour le calcul de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$.

Dans notre logiciel, nous nous proposons une première estimation des propriétés d'excès (H^*-H) et (S^*-S) à partir de la loi des états correspondants de Lee-Kesler. Les expressions de calcul des propriétés d'excès sont:

1°/- Enthalpie d'excès:

$$\frac{H-H^*}{R \cdot Tc} = Tr \cdot \left[Z - 1 - \frac{b_2 + 3 \cdot b_3 / Tr + 3 \cdot b_4 / Tr^2}{Tr \cdot Vr} - \frac{c_2 - 3 \cdot c_3 / Tr^2}{2 \cdot Tr \cdot Vr^2} + \frac{d_2}{\sigma \cdot Tr \cdot Vr^5} + 3 \cdot E \right] \quad (386)$$

avec:

$$E = \frac{c_4}{2 \cdot Tr^3 \cdot \gamma} \cdot \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \cdot \exp \left(- \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \right] \quad (387)$$

L'enthalpie d'excès est calculée à partir de la même expression donnant le facteur acentrique Z (équation 380).

2°/- Entropie d'excès:

$$\frac{S - S_0^*}{R} + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \ln Z - \frac{b_1 + b_3 / Tr^2 + 2 \cdot b_4 / Tr^3}{Vr} - \frac{c_1 - 2 \cdot c_3 / Tr^3}{2 \cdot Vr^2} - \frac{d_1}{5 \cdot Vr^5} + 2 \cdot E \quad (388)$$

avec: E calculé comme pour l'enthalpie.

P_0 est une pression de référence; elle est généralement prise égale à 1atm.

6. Les équations d'état.

Durant ce dernier siècle les équations d'état ont évolués de l'expression simple de l'équation d'état des gaz parfaits jusqu'aux équations les plus complexes, utilisées de nos jours, et qui vont de plus en plus vers la perfection.

Du point de vue application industrielle, particulièrement dans le domaine des hydrocarbures, il y a eu trois types d'équations d'état:

type 1: Van-Der-Waals - Redlich-Kwong - Wilson - Soave - Peng-Robinson.

type 2: Beattie-Bridgman - Benedict-Webb-Rubin - Starling - Starling-Han.

type 3: Thiele - Carnahan-Starling - Beret-Prausnitz - Prausnitz.

Les deux premiers types d'équations d'états sont à base empirique, tandis que le troisième est à base théorique.

Le premier type d'équations est appelé équations cubique, du fait que son expression en fonction du facteur de compressibilité Z ou du volume molaire V_m est sous forme cubique. Généralement, ce sont des équations de forme simple, qui représentent les relations P-V-T de la vapeur et du liquide en même temps. Elles sont très utilisées dans le domaine des hydrocarbures.

Dans notre travail, nous considérons l'équation d'état de Redlich-Kwong modifiée par Soave, pour le calcul des propriétés d'excès et l'estimation de l'équilibre liquide-vapeur des fractions

pétrolières.

6.1. Equation d'état de SOAVE-REDLISH-KWONG:[69]

L'équation d'état de Redlich-Kwong (1949) a connu un grand succès dans le domaine des hydrocarbures. Son expression est de la forme:

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a}{\sqrt{T} V (V + b)} \quad (389)$$

Son grand succès a encouragé de nombreux chercheurs à améliorer son expression pour son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide. L'équation de Soave est considérée comme étant la plus performante. Son expression est:

$$P = \frac{R T}{(V - b)} - \frac{a}{V (V + b)} \quad (390)$$

Son équation cubique est:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2).Z - A.B = 0 \quad (391)$$

Pour un mélange, les constantes sont définies par:

$$b = \sum X_i . b_i \quad (392)$$

$$b_i = 0,08664 . (R.Tc_i) / Pc_i \quad (393)$$

$$a = \sum_i \sum_j X_i . X_j . (a_i . a_j)^{0,5} . (1 - K_{ij}) \quad (394)$$

$$a_i = a_{ci} . \alpha_i \quad (395)$$

$$a_{ci} = 0,42748 . (R.Tc_i)^2 / Pc_i \quad (396)$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i . (1 - Tr_i^{0,5}) \quad (397)$$

$$m_i = 0,48 + 1,574 . \omega_i - 0,176 . \omega_i^2 \quad (398)$$

$$A = a.P / (R.T)^2 \quad (399)$$

$$B = b.P / (R.T) \quad (400)$$

où: X_i : fraction molaire du constituant i.

K_{ij} : coefficient d'interaction entre les corps i et j ($K_{ij} = 0$ pour les hydrocarbures[4]).

ω_i : facteur acentrique du constituant i.

Tc_i et Pc_i : propriétés critiques du constituant i.

7. Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état: propriétés d'excès.

Les fonctions thermodynamiques varient en fonction de la pression et de la température du système considéré. Elles sont donc exprimées à partir des paramètres T et P.

Nous donnerons ci-dessous les expressions de calcul de l'enthalpie, l'entropie et le coefficient de fugacité d'un corps donné (mélange) pour l'équation d'état SRK.

7.1. L'enthalpie.

La variation d'enthalpie d'un système s'écrit:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (401)$$

Par définition:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (402)$$

et

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (403)$$

D'où:

$$dH = C_p \cdot dT + \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \cdot dP \quad (404)$$

L'intégration de cette fonction entre deux états: $(P_1, T_1) \rightarrow (P_2, T_2)$ nécessite la connaissance d'une enthalpie de référence. Généralement, la référence choisie est l'enthalpie du gaz parfait H^* .

L'expression de l'enthalpie sera donnée de la forme:

$$H = H^* + (H - H^*) \quad (405)$$

où: $(H - H^*)$ représente l'écart au gaz parfait (enthalpie d'excès).

C'est cet écart au gaz parfait qui est généralement évalué à partir des équations d'états. Cet écart

est lié aux équations d'état par la relation:

$$\frac{(H-H^*)}{R T} = (Z - 1) + \frac{1}{R T} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \cdot dV \quad (406)$$

*- Pour l'équation d'état SRK:

$$(H - H^*) = R.T.(Z - 1 - (A/B)[1 - (T/a).(da/dT)].Ln[1 + (B/Z)]) \quad (407)$$

avec:

$$T.(da/dT) = -\sum_i \sum_j X_i X_j m_j (a_i a_j T_{ij})^{0.5} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (408)$$

L'enthalpie est calculée en utilisant l'équation:

$$H = (H - H^*) + \int C_p^* \cdot dT \quad (409)$$

où: C_p^* a été définie, pour les fractions pétrolières, par Lee-Kesler[68]:

$$C_p^* = A + B.T + C.T^2 + CF.(A' + B'.T + C'.T^2) \quad (410)$$

où:

$$A = -0,32646 + 0,02678.K \quad (411)$$

$$B = -(1,3892 - 1,2122.K + 0,03803.K^2).10^{-4} \quad (412)$$

$$C = -1,5393.10^{-7}$$

$$A' = 0,00847733 + 0,080809.S_g \quad (413)$$

$$B' = (2,1773 - 2,0826.S_g).10^{-4} \quad (414)$$

$$C' = -(0,78649 - 0,70423.S_g).10^{-7} \quad (415)$$

$$CF = [(12,8/K - 1).(10/K - 1).100]^2 \quad (416)$$

7.2. L'entropie.

De même que pour l'enthalpie, l'entropie S est aussi une fonction qui dépend de T et P du système.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (417)$$

Par définition:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (418)$$

et

$$\boxed{-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (419)$$

d'où:

$$\boxed{dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dP} \quad (420)$$

De la même façon, on définit aussi l'écart au gaz parfait (S-S*) de l'entropie qui est évalué à partir des équations d'état, par:

$$\boxed{\frac{S - S_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln Z + \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{V} \right] \cdot dV} \quad (421)$$

où: P₀ est la pression de référence du gaz parfait.

S₀* est l'entropie du gaz parfait mesurée à la pression P₀.

*- Pour l'équation SRK:

$$(S - S_0^*)/R + \ln(P/P_0) = \ln(Z - B) + (A/B) \cdot [(T/a) \cdot (da/dT)] \cdot \ln(1 + (B/Z)) \quad (422)$$

où: T.(da/dT) : défini comme pour l'enthalpie.

L'entropie à une pression P et à une température T est calculée par l'équation:

$$S = (S - S^*) + \int (C_p^*/T) \cdot dT \quad (423)$$

Les équations (409), (410) et (423) sont utilisées pour les deux cas de calcul des propriétés thermodynamiques: par l'équation de Lee-Kesler et par l'équation d'état SRK.

7.3. Coefficient de fugacité.

La fugacité est définie comme étant la pression du gaz réel. L'écart au gaz parfait sera défini par le coefficient de fugacité Φ défini comme étant le rapport entre la fugacité f et la pression P du corps considéré:

$$\Phi = f/P \quad (424)$$

Ce terme est très utilisé dans le calcul des équilibres de phase; à $P = 0$, $\Phi = 1$.

Le coefficient de fugacité est défini en fonction de la température et de la pression d'un corps par la relation:

$$\boxed{\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{R T} \int_0^P \left(V - \frac{R T}{P} \right) \cdot dP} \quad (425)$$

Pour un mélange, on définit le coefficient de fugacité Φ_i du constituant i . La fugacité du constituant i dans le mélange est différente de la fugacité du corps pur i .

Pour l'équation SRK, le coefficient de fugacité d'un constituant i dans un mélange est donné par:

$$\ln(\Phi_i) = -\ln(Z - B) + (Z - 1) \cdot B'_i - (A/B) \cdot (A'_i - B'_i) \cdot \ln(1 + (B/Z)) \quad (426)$$

avec:

$$B'_i = b_i / b \quad (427)$$

$$A'_i = (1/a) \cdot [2 \cdot a_i^{0.5} \cdot \sum_j X_j \cdot a_j^{0.5} \cdot (1 - K_{ij})] \quad (428)$$

K_{ij} : coefficient d'interaction binaire entre les constituants i et j .

$K_{ij} = 0$, pour le cas des hydrocarbures non, ou faiblement, polaires.

8. Equilibre liquide-vapeur.

Dans l'étude des équilibres liquides-vapeurs et dans tout système de séparation, les deux phases liquide et vapeur sont considérées en équilibre au point de séparation. Cette considération est nécessaire pour appliquer les lois de la thermodynamique à la simulation mathématique des procédés de séparation. Pour quelques systèmes, cet équilibre n'est pas réellement atteint, étant donné que le temps de contact est court. Pour les procédés dans le domaine des hydrocarbures, cette considération sera raisonnable, du fait que les vitesses dans les séparateurs sont faibles.

La fonction thermodynamique nécessaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur est la fugacité. Vu que celle-ci est une fonction de la pression P , de la température T et de la composition du mélange de la phase, ces propriétés doivent être connues, ou du moins estimées. La fugacité étant estimée, elle sera donc utilisée pour le calcul des propriétés, non connues, du système.

Dans ce contexte, un rapport de distribution de l'équilibre liquide-vapeur est défini:

$$K_i = y_i / x_i \quad (429)$$

avec:

$y_i = (v_i/V)$: fraction molaire du composé i dans la phase vapeur.

$x_i = (l_i/L)$: fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Les valeurs du coefficient K_i sont généralement déterminées par des méthodes prédictives. L'incertitude dans l'estimation de la valeur de K_i dépend de la méthode utilisée pour lier K_i à la fugacité. En général, la relation suivante est utilisée:

$$K_i = (\Phi_i^L / \Phi_i^V) \quad (430)$$

plusieurs méthodes ont été proposées pour le calcul des équilibres de phase. L'une des plus utilisées, destinée au calcul numérique est celle de Rachford-Rice, citée par Edmister[4]. Elle utilise la résolution de l'équation suivantes, pour chaque constituant i d'un mélange à N constituants:

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum \frac{z_i \cdot (1 - K_i)}{K_i + (L/F) \cdot (1 - K_i)} = 0 \quad (431)$$

où: L : nombre de mole total de liquide.

F : nombre de mole total de charge.

z_i : fraction molaire du composé i dans la charge.

B- Partie calcul.

1°/- Calcul des propriétés thermodynamiques à partir de la loi des états correspondants de Lee-Kesler:

Dans notre logiciel, le programme qui permet de faire ce calcul est appelé *PROPR3*. Les résultats d'exécution sont donnés ci-dessous pour les trois corps purs, le mélange et trois fractions des pétrolières, cités dans la première partie de ce travail. Les propriétés estimées pour ce calcul sont: la masse molaire M (à partir de la corrélation de Riazi-Daubert:1980) et les propriétés critiques (à partir des corrélations de Lee-Kesler).

La méthode itérative de résolution de l'équation de Lee-Kesler est celle de Weigstein (voir annexe 2). Dans cette partie, le mélange et les fractions pétrolières sont assimilées à des corps purs.

CORPS	Enthalpie d'excès (J/mole)	Entropie d'excès (J/mol.deg)	Z	chaleur de vaporisation (KJ/mole)	erreur (%)
C12H26	960,64	1,47	0,9398	75,54	73,1
C7H14	460,21	0,88	0,9582	43,39	34,4
C7H8	396,53	0,74	0,9639	12,33	62,8
mélange	549,87	0,98	0,9548	54,92	58,8
F.P.n°2	493,84	0,96	0,9548	33,20	1,3
F.P.n°28	454,37	0,97	0,9530	20,64	28,2
F.P.n°33	696,17	1,14	0,9499	71,84	39,8

2°/- Calcul des propriétés thermodynamiques à partir de l'équation d'état SRK.

Dans ce cas, toute fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire de composition X_p , X_N , X_A ; la méthode de résolution de l'équation d'état est la méthode numérique de Weigstein. Les résultats de calcul pour le mélange ternaire et trois fractions pétrolières sont donnés dans le tableau suivant:

CORPS	HL (KJ/mole)	HV (KJ/mole)	SL (J/mol.deg)	SV (J/mol.deg)	Hvap. (KJ/mole)	err (%)
mélange	2,031	364,8	4,03	39,01	36,28	4,9
F.P.n°2	2,355	296,3	4,88	38,04	29,39	10,3
F.P.n°28	2,366	364,4	5,37	40,59	36,20	26,5
F.P.n°33	2,634	332,8	4,63	37,44	33,02	35,7

Commentaire:

Nous remarquons, pour les deux cas d'équations (celles de Lee-Kesler et SRK), que les erreurs sont élevées, puisque les propriétés intermédiaires sont bien estimées. Nous jugeons que c'est la chaleur spécifique à l'état parfait C_p^* qui présente des anomalies. Celle ci induit des erreurs énormes lorsqu'il s'agit de calculer la chaleur spécifique. Ceci a été conclut du fait que la valeur

du facteur de compressibilité est dans les limites. L'équation de Lee-Kesler est donc bonne. Dans le cas de l'équation SRK, l'erreur est améliorée bien qu'elle soit toujours assez élevée.

Cette deuxième partie nous a conduit à conclure que l'estimation des propriétés thermodynamiques peut-être améliorée si une autre équation d'estimation de la chaleur spécifique à l'état parfait, donnant de meilleurs résultats a été proposée.

CONCLUSION

Notre étude a comporté deux parties principales: dans une première partie, nous avons présenté les corrélations les plus pertinentes pour la vingtaine de propriétés étudiées; nous avons ensuite élaboré un programme appelé *PROPRI*, basé sur la connaissance de deux propriétés physiques: la température d'ébullition et la specific gravity. Nous avons ajouté la propriété composition, dans le cas des mélanges et des fractions pétrolières, pour améliorer les corrélations dans un programme appelé *PROPR2* et les avons comparés aux résultats expérimentaux, quand ils sont disponibles. Les corrélations sont d'abord appliquées aux corps purs, aux mélanges et à des fractions pétrolières de pétroles brut Algériens. Les valeurs obtenues sont à fait recevables et montrent la fiabilité de ce logiciel, qui permet, en l'espace d'une heure, de reconstituer pratiquement toutes les propriétés du pétrole et des fractions pétrolières.

Nous avons, de même donné en deuxième partie du travail, une approche de l'utilisation de la loi des états correspondants et des équations d'état; les résultats obtenus par ces équations sont moins crédibles que ceux obtenus par les corrélations classiques; Le logiciel permettant cependant, un maniement rapide de ces équations d'état.

Ce logiciel représente un outil pratique pour prévoir et prédimensionner des unités de traitement de brut ou de fractions, du fait qu'il ne nécessite que la distillation TBP.

ANNEXES

ANNEXE N° 1

TABLEAU 1: Incréments pour les propriétés critiques de l'équation de Lydersen.[10]

	Δ_r	Δ_s	Δ_c
Nonring Increments			
$-\text{CH}_3$	0.020	0.227	55
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2 \\ \end{array}$	0.020	0.227	55
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.210	51
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	0.00	0.210	41
$=\text{CH}_2$	0.018	0.198	45
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH} \\ \end{array}$	0.018	0.198	45
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}- \\ \end{array}$	0.0	0.198	36
$=\text{C}=\text{C}=\text{C}$	0.0	0.198	36
$\equiv\text{CH}$	0.005	0.153	(36)
$\equiv\text{C}-$	0.005	0.153	(36)
Ring Increments			
$-\text{CH}_2-$	0.013	0.184	44.5
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.192	46
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	(-0.007)	(0.154)	(31)
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH} \\ \end{array}$	0.011	0.154	37
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}- \\ \end{array}$	0.011	0.154	36
$=\text{C}=\text{C}=\text{C}$	0.011	0.154	36

TABEAU 2: Quelques valeurs des constantes de l'équation d'Antoine.[56]

Substance	A	B	C
Méthane	6,61184	389,93	266
Ethane	6,80266	656,4	256
Propane	6,82973	813,2	248
Butane	6,83029	945,9	240
Isobutane	6,74808	882,8	240
Pentane	6,85221	1 064,63	232
Isopentane	6,78967	1 020,012	233,097
Néopentane	6,73812	950,84	237
Hexane	6,87776	1 171,53	224,366
Heptane	6,90240	1 268,115	216,9
Octane	6,92377	1 355,126	209,517
Cyclopentane	6,88676	1 124,162	231,361

TABEAU 3: Valeurs des constantes de l'équation de Lee-Kesler.

Constant	Simple fluids	Reference fluids	Constant	Simple fluids	Reference fluids
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265728	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154790	0.027655	$d \times 10^4$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d \times 10^4$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.226
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

ANNEXE N°2

METHODE NUMERIQUE DE RESOLUTION DE WEIGSTEIN [4]

La méthode de Weigstein est utilisée pour la résolution des équations du type $f(x) = 0$. Cette fonction peut-être écrite sous la forme:

$$f(x) = x - g(x) = 0 \quad \text{ou} \quad g(x) = x \quad (\text{A})$$

L'équation (A) peut-être résolue par simple substitution, en calculant x_1 par $g(x_0)$ et x_2 par $g(x_1)$ etc....Ainsi:

$$x_{r+1} = g(x_r)$$

La substitution directe est une méthode généralement lente, et diverge dans la plupart des cas. La méthode de Weigstein accélère cette méthode itérative, comme suit:

1- Calculer de x_1 et x_2 à partir de $g(x_0)$ et $g(x_1)$ par l'équation (A).

2- Calculer $q = (x_2 - x_0)/(x_1 - x_0)$

3- Redéfinir x_2 par:

$$x_2 = q.x_1 + (1-q).x_2$$

4- Calculer x_3 à partir de x_2 par l'équation (A) et revenir à l'étape (2).

5- Calculer q par:

$$q = (x_{r+1} - x_{r-1})/(x_r - x_{r-1})$$

6- Redéfinir x_{r+1} par:

$$x_{r+1} = q.x_r + (1-q).x_{r+1}$$

7- Calculer jusqu'à ce que $(x_{r+1} - x_r)$ soit inférieur à une erreur tolérée.

Comme exemple d'utilisation de cette méthode, la résolution des états cubiques.

Une équation d'état cubique est de la forme:

$$Z^3 + k.Z^2 + m.Z + n = 0$$

Une résolution typique de l'équilibre liquide-vapeur par les équations d'état cubiques donne trois racines de Z pour la phase liquide et trois autres pour la phase vapeur. La valeur de Z pour la phase vapeur est la plus grande des trois valeurs trouvées. Dans le cas de la phase liquide, c'est la plus petite.

La méthode itérative de résolution des équations cubiques peut aboutir à une seule valeur qui

peut ne pas être la bonne; ceci dépend de la valeur. Une bonne valeur initiale peut converger directement et rapidement à la vraie valeur.

Des valeurs initiales ont été déterminées par Edmister[4], par des approximations successives, pour les deux phases liquide et vapeur. Ces valeurs sont données ci-dessous pour l'équation d'état SRK:

*** Pour la phase vapeur:**

$$Z_0 = M1 + A.B/M1$$

avec:

$$M1 = 1 - A + B + B^2$$

A et B sont les constantes de l'équation SRK.

Dans ce cas, si Z est supérieur à 1, il faut prendre la valeur de $Z = 1$.

*** Pour la phase liquide:**

$$Z_0 = M' + B/(m'.M')$$

avec:

$$M' = (m'/n') - (1/m')$$

$$n' = A/B$$

$$m' = n' - 1 - B$$

NOTATION:

C_p : Chaleur spécifique à pression constante.

C_v : Chaleur spécifique à volume constant.

d : densité.

f : fugacité.

H : enthalpie.

I : indice de corrélation.

K : facteur de caractérisation Kuop.

K_i : constante d'équilibre.

M : masse molaire.

n : indice de réfraction.

N : nombre d'atomes de carbone.

P : pression.

P_{vap} : pression de vapeur.

R : constante des gaz parfaits.

S : entropie.

T : température.

V : volume.

VGC: viscosity-gravity-constant.

VGF: viscosity-gravity-function.

X : fraction molaire en phase liquide.

Y : fraction molaire en phase vapeur.

Z : facteur de compressibilité.

α : facteur de Reidel.

γ : tension superficielle.

ν : viscosité cinématique.

μ : viscosité dynamique.

Φ : coefficient de fugacité.

λ : conductivité thermique.

ω : facteur acentrique.

ρ : masse volumique.

Ln : logarithme Népérien.

log : logarithme décimal.

exp. : fonction exponentielle.

INDICES:

* : état du gaz parfait.

P : famille des paraffines.

N : famille des naphènes.

O : famille des oléfines.

A : famille des aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE

[1]: P.WUITHIER

"Le pétrole. Raffinage et génie chimique". Tome 1 ed. Technip- (1972).

[2]: V.PROSKOURIAKOV et A.DRABKINE

"La chimie du pétrole et du gaz" traduction française, ed MIR (1983).

[3]: M.R. RIAZI et T.E. DAUBERT

Ind.Eng.Chem.Process des .dev. 25,1009-1015(1986).

[4]: W.C. EDMISTER et B.Ik. LEE

"Applied hydrocarbon thermodynamics" Vol.1+2; second edition by gulf publishing company, houston, texas,(1988).

[5]: J.LYMAN

"Chemical property estimation methods".

Environment behavior of organic compound (1986).

[6]: C.TSONOPOULOS

Aiche journal, vol 33, N°12 pp 1080 -1082 (1987).

[7]: J.B. MAXWELL

"Data book on hydrocarbons". Application to process Engineering.

9eme edition, february(1968)

[8]: P.HUGGINS

Oil and gas journal technology, pp 38-45. NOV.30,(1987).

[9]: Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, N°8, pp 1637 - 1640, (1990).

[10]: R.C .REID, J. M. PRAUSNITZ, T.K. SHERWOOD

"The properties of gases and liquids". 3rd edition - MC GRAW-HILL,(1977).

[11]: C.F. SPENCER et R.P. DANNER

Journal of Chemical and Engineering Data,

Vol. 17, N° - 2, pp 236 - 241 (1972).

[12]: R.W. HANKINSON et G.H. THOMSON

Aiche journal, Vol . 25, N° 4, pp 653 - 663, (1979).

[13]: S. W. CAMPBELL et G. THODOS

Ind.Eng.Chem.Fund.,23,pp 500-510. (1984).

[14]: C. H. CHIU, C. HSI, J.A. RUETHER et B.C. -Y.LU

The canadian journal of Chemical Engineering,

Vol.51, pp 751-754, December, (1973).

[15]: J.V. GOMEZ

Oil and Gas journal, technology, vol.87, N°13, pp 66-67 Mai27,(1989).

[16]: B. ZIDELKHEIR

"Approche à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupe".

Thèse de Magister, dirigée par C.E. CHITOUR, NOV.(1993).

[17]: O. KITOUS

"Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières du pétrole brut algérien par diverses méthodes numériques".

Thèse de Magister, dirigée par C.E. CHITOUR, ENP,(1990).

[18]: F. BOUDJELLALI

"Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes".

Thèse de Magister , dirigée par C.E. CHITOUR génie chimique E.N.P.
juillet (1991).

[19]: K. S. PEDERSEN, A. FREDENSLUND, P.L.CHRISTENSEN et

P.THOMASSEN

Chem. Eng. Science, vol.39, N°6, pp1011-1016, (1984).

[20]: L. GOUAL et N. SKANDEŔ

"Etude analytique d'un nouveau pétrole brut Algérien de Hassi R'mel H R S 162".P.F.E, ENP,(1984).

[21]: M. HEZIL et M. BELGACEM

"Etude analytique de fractions pétrolières issues d'un pétrole brut HRS 162.

Elaboration d'un logiciel de calcul de propriétés physiques".

P.F.E, ENP, juillet (1994).

[22]: M. RAHMOUNE et D. EL - HADI

"Contribution à la détermination des propriétés physiques des corps purs et des fractions pétrolières par nomographie." P. F. E , ENP , (1988).

[23]: SMAIL

" Etablissement de logiciels de recherche par les propriétés des fractions pétrolières." P.F.E , ENP, (1991).

[24]: D. EL-HADI

" Contribution à la détermination de la composition des fractions pétrolières ".
Thèse de Magister dirigée par C.E. CHITOUR. ENP,(1995).

[25]: R. MOUSSAOUI

" Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières".Thèse de Magister , ENP , (1985).

[26]: O. MEZGHICHE

"Etablissement d'un logiciel de calcul des propriétés physiques d'hydrocarbures et des fractions pétrolières." P.F.E , ENP , (1990).

[27]: Y. BOUMGHAR

"Contribution à la détermination des propriétés des fractions légères pétrolières".
P.F.E , ENP, (1984).

[28]: F. GAOUER

" Etablissement de corrélations sur les propriétés physiques des fractions pétrolières larges." P.F.E génie chimique, ENP ,(1992).

[29]: M. R. RIAZI et T.E. DAUBERT

Oil and gas journal , technology -pp110-112, Dec 28, (1987).

[30]: T. BENTAMIN ,B. STEWARTS et G. R KURTS

" The chemistry of pétroleum hydrocarbons."

Vol . 1, Réinhold publishing corporation, (1954).

[31]: C. E. CHITOUR

"Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières."

Tome2, Ed . O.P.U .(1983).

[32]: T. E. DAUBERT

Hydrocarbon processing p.p. 107-112 March (1980).

[33]: S.A. NEWMAN

Hydrocarbon processing, Dec. (1981).

[34]: M.R. RIAZI T.E. DAUBERT

Hydrocarbon processing, p.p. 115-116 March (1980).

[35]: "Methodes d'essai des produits pétrolières " ed. AFNOR (1974).

[36]: Technique de l'ingénieur : K535 + J 1026, (1992).

[37]: S.A. BEG, M.B. AMIN et I. HUSSEIN

The Chemical Engineering journal, 38. p.p. 123 -136 (1988).

[38]: M. M. ABBOTT , T. G . KAUFMAN et L. DOMASH

The canadian journal of chemical Engineering vol 49, june (1971).

[39]: C. H. TWU

Ind . Eng . Chem . process. des.dev.,24,(1985).

[40]: E. VELLINGER

"Industrie du pétrole." ed. DUNOB, (1970).

[41]: Mc. C. ALLAN, A .S. TEJA,

The canadian journal of Chem . Eng.,vol.69,p.p. 986-991, August, (1991).

[42]: W. SCHOTTE

The chemical Engineering journal p.p. 167-172,48,(1992).

[43]: C. H. BEYERS et D. F. WILLIAMS

Journal of chem. and Eng. data p.p. 349-354, 32,(1987).

[44]: C. A. COSTILLO

Aiche journal vol.33 , n° 6 p.p. 1025-1027, (1987).

[45]: C. E. CHITOUR

"Physico - chimie des surfaces". vol 1. ed O.P.U. (1992).

[46]:HWANG,C.TSONOPOULOS,J.R.CUNNINGHAM and G.M.WILSON

Ind. Eng.chem.process.Des. Dev. p.p. 127-134, 21,(1982).

- [47]: **J. A. GRAY , C. J. BRADY, J. R. CUNNINGHAM, J.R.FREEMAN
and G.M.WILSON**
Ind. Eng. Chem. process p.p. 410-424, 22, (1983).
- [48]: **J. V. GOMEZ**
oil and gas journal, Technology, p68, dec7,(1987).
- [49]: **M. R. RIAZI , T.E. DAUBERT**
Hydrocarbon processing. sept.(1987).
- [50]: **S. WATANASIRI, V. H. OWENS, K.E. STARLING**
Ind. Eng. Chem. process des. dev., n°24, (1985).
- [51]: **C. F. SPENCER, T.E. DAUBERT**
Aiche journal, p.p. 482-485, vol.19 ,May.(1973)
- [52]: **K. S. PITZER, D.Z. LIPPMAN, R.F. CURL, J.R., C.M.HUGGINGS
et D.E. PETERSON**
J. Am. Chem. Soc. , 77, 3433 (1955).
- [53]: API Research project 44 data."Selected Values of physical and thermodynamic
properties of hydrocarbons and related compounds". (1970).
- [54]: **M. R. RIAZI et T.E. DAUBERT**
Ind. Eng., Chem. Res. p.p. 755-759. 26,(1987).
- [55]: **K. S. PEDERSEN, P. THOMASSE et A. FREDENSLUND**
Ind. Eng. Chem. process. Des. Dev, 23, pp 163-170 .(1984).
- [56]: **J. VIDAL**
"Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinages et au génie -chimique ".
Tome 1.ed. Technip (1973).
- [57]: **C. L. YAWS et H-C . YANG**
Hydrocarbon processing, pp 65-68, october (1989).
- [58]: **J. Mc. GARRY**
Ind. Eng. Chem. process. Des. Dev, 22, pp313-322 (1983).
- [59]: **A. A. FROSK et D. R. KALKWARF**
The journal of chemical physiques, vol. 29, N°2, February (1953).

- [60]: D. S. ABRAMS, M.A. MASSALDI et J.M. PRAUSMITZ**
Ind. Eng. Fund. vol 13,N° 3, pp 259-262, (1974).
- [61]: D. R. EDWARDS et J.M. PRAUSMITZ**
Ind. Eng. Chem. Fund, 20, pp 250-253, (1981).
- [62]: A. SIVARAMAN, T. KRAGAS et R. KOBAYASKI**
Fluid phase equilibria,16, pp275-286 (1984).
- [63]: C. H. TWU, J.E. COON et J.R. CUNNINGHAM**
Fluid phase equilibria, 96, pp19-31 (1994).
- [64]: L. RIEDEL**
Chem. Ing. Tech., 26, p 679 (1954).
- [65]: C. L. YAWS, J. W. MILLER et G. R. SHORR**
Chemical Engineering, 25, pp131-133, october (1976).
- [66]: American petroleum institute, Division of Refining.**
" technical data book-petroleum refining ." 2nd ed,chapitre 6, (1972).
- [67]: O. A. HOUGEN, K. M. WATSON et R. A. RAGATZ**
Chemical process principals, tome1, 2nd edition, John Wiley (1967).
- [68]: K. C. CHAO et J. D. SEADER**
Aiche journal, 7, p 598, (1961).
- [69]: G. SOAVE**
Chem. Eng. Sci., 27, p 1197 (1972).
- [70]: C. E. CHITOUR**
"Physico-chimie des surfaces ".vol.1, ed. OPU (1992).
- [71]: J. W. PRZEZDZIECKI et T. SRIDHAR**
Aiche journal, vol 31, N° 2, pp333-335, February (1985).
- [72]: I. C. SANCHEZ**
Aiche journal, vol 31, N° 9, pp 1503-1505, September (1985).
- [73]: O. DERMOUNE**
P.F.E. ENP. génie chimique (1985).

[74]: P. GOUEL

"Etude des corrélations entre la composition des mélanges d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques." Thèse de Doctorat d'état. Institut National polytechnique de toulouse, Mars, (1979).

[75]: S. B. ALDER et K. R. HALL

Hydrocarbon processing. November, (1985).

[76]: G. D. HOLDER et J. A. GRAY

Ind. Eng. Chem. process Des. Dev., 22, pp424-429, (1983).

[77]: A. B. MACKNICK et J. M. PRAUSNITZ

Ind. Eng. Chem. Fundam. , vol.18, n°4, pp 348-351, (1979).

[78]: B. I. LEE et M. G. KESLER

Aiche journal, vol.21, n° 3, pp510-527, May (1975).

[79]: K. M. KLINCERVICZ et R. C. REID

Aiche journal , vol. 30, n° 1, pp137-142, January (1984).

[80]: ASTM Standards

"Conversion of kinematic viscosity to saybolt universal viscosity or to saybolt furol viscosity ". D2161, vol. 17, (1971).

[81]: KRISTER et H. U. STÖRM

The Canadian journal of chem. Eng. vol.68, p.p. 645-652, august (1990).

[82]: T. YAMADA et R.D. GUNN

journal of chem. and Eng. data, vol.18, n° 2 ,p.p. 234-236, (1973).

[83]: C. T. LIN et T. E. DAUBERT

Ind. Eng. Chem. process. Des. Dev. , p.p. 51-59, 19, (1980).

[84]: M. ROGALSKI et E. NEAU

Fluid phase Equilibria, p.p. 59-69,56, (1990).

[85]: S. D. CHANG et B. LU

The canadian journal of chem. Eng. Vol. 48 p.p. 261-266, june (1970).

[86]: M. GOMEZ- NIETO et G. THODOS

Ind. Eng. Chem. Fundam. vol. 17, n°1, p.p. 45-50. (1978).

[87]: G. J. PASEK et G. THODOS

journal of chemical and Engineering data, vol.7, n°1 p.p. 21-26.
January, (1962).

[88]: R. DELION

"Generalités sur les essais normalisés des produits petroliers".
ed. Technip. (1964).

[89]: M. BALTATU

Ind. Eng. Chem. process. Des. Dev., p.p. 192-195. 21, (1982).

[90]: S. R. S SASTRI et K. K. RAO

The chem. Eng. journal p.p. 9-25. 50,(1992).

[91]: F. W. LIMA et B. SAMU

Chem. Abstract, p.p. 8444, 46, (1952).

[92]: D. T. TWU et R. MARSHALL

Fluid phase equilibria p.p. 149-156. 30, (1986).

[93]: M. EL-BLEHED, M. H. SAYYOUH et S. M. DESOUKY

oil and gas journal Technology p.p. 60-62, 5, Mars, (1990).

[94]: K. S. PEDERSEN, T. LUND et A. FREDENSHUND

The journal of canadian petroleum technology. vol 28, n°2,
March - April (1989).

[95]: R. W. HANKINSON, L. K. THOMAS et K. A. PHILLIPS

Hydrocarbon processing, April (1969).

[96]: O. H. HARIU. et R. C. SAGE

Hydrocarbon processing, p.p. 143-148. April (1969).

[97]: H. Z. HULBURT

Hydrocarbon processing. vol. 59, n° 8, p 107,(1980).

[98]: M. R. RIAZI et T.E. DAUBERT

Ind. Eng. Chem. process Des. Dev., 19, pp 289-294 (1980).

[99]: M. B. AMIN et R. N. MADDOX

Hydrocarbon processing. p 131, Dec., (1980).

[100]: J. K. ALI

Fluid phase Equilibria, 95, pp 383-398, (1994).

[101]: K. TABET

" Development of a computer programm for phase Equilibria calculations using SRK and Peng- Robinson équations of state".

Thèse de Magister. IAP (Boumerdes) (1988).

[102]: D. Y. PENG et D. B. ROBINSON

Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, n° 1 (1976).

[103]: V. K. RAO et M. F. BARDON

Ind.Eng.Chem.process.Des. Dev. vol. 2, n°2, p.p. 498-500,(1985).