



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

*Prédiction de la chaleur spécifique en fonction de  
la température par la méthode de contribution de  
groupes avec interactions des fractions pétrolières*

Fouad BOUABDALLAH

Ameziane YUCEF OUALI

Sous la direction de : Mme Ouardia REBAS Maître de conférences B (ENP)

Mr Chems Eddine CHITOUR Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2019)

### Composition du jury

Présidente	Mme Fairouz KIES	MCA (ENP)
Promoteurs	Mme Ouardia REBAS	MCB (ENP)
	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur (ENP)
Examinatrices	Mme Souad TOUAZI	MCB (ENP)
	Mme Yamina TCHOULAK	MAA (ENP)





LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

*Prédiction de la chaleur spécifique en fonction de  
la température par la méthode de contribution de  
groupes avec interactions des fractions pétrolières*

Fouad BOUABDALLAH

Ameziane YUCEF OUALI

Sous la direction de : Mme Ouardia REBAS Maitre de conférences B (ENP)

Mr Chems Eddine CHITOUR Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2019)

### Composition du jury

Présidente	Mme Fairouz KIES	MCA (ENP)
Promoteurs	Mme Ouardia REBAS	MCB (ENP)
	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur (ENP)
Examinatrices	Mme Souad TOUAZI	MCB (ENP)
	Mme Yamina TCHOULAK	MAA (ENP)

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes chers parents*

*À mes frères*

*À mes amis*

*À tous ceux qui me sont chers*

***Fouad BOUABDALLAH***

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes chers parents*

*À mes frères*

*À mes amis*

*À tous ceux qui me sont chers*

***Ameziane YUCEF OUALI***

# Remerciements

---

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

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir guidé dans le bon choix afin d'accomplir ce modeste travail.

Toute notre reconnaissance et nos remerciements à Docteur Ouardia REBAS et Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR, pour avoir assuré la direction de ce mémoire. Merci pour leurs visions globales et leurs caractères humains et aussi pour l'ensemble des orientations et conseils qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements aux membres du jury, pour avoir consacré une partie de leur temps à la lecture de ce mémoire et qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Nos remerciements les plus sincères et respectueux à M<sup>me</sup> Fairouz KIES, Maitre de Conférences A à l'ENP pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail et d'avoir honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Nous adressons nos sincères gratitude à M<sup>me</sup> Souad Touazi Maitre de Conférences B à l'ENP et M<sup>me</sup> Yamina TCHOULAK, Maitre-Assistant A à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Nous exprimons également nos sincères remerciements à tous les enseignants du Département de Génie Chimique pour leurs encouragements et leur soutien considérable.

---

تقدير السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة بناء على مبدأ مساهمة المجموعات بين الجزيئات للأجزاء البترولية

ملخص :

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

الكلمات الدالة : مساهمة المجموعات بالتفاعلات بين الجزيئات, السعة الحرارية, معادلات, المركبات النقية, خلائط المركبات النقيه, الكسور البترولية.

## *Prediction of heat capacity as a function of temperature by the method of groups contribution with interactions of petroleum fractions*

### **Abstract:**

In this study, new correlations are established to predict the heat capacity as a function of temperature of pure hydrocarbons belonging to various families; n-paraffins, iso-paraffins, alkenes, alkynes, naphthenes and aromatics. These correlations are based on the principle of group contributions with interactions and they are compared with other methods and reveals better results.

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

**Key words:** group contributions with interactions, pure hydrocarbons, heat capacity, mixtures of hydrocarbons, oil fractions.

## *Prédiction de la chaleur spécifique en fonction de la température par la méthode de contribution de groupes avec interactions des fractions pétrolières*

### **Résumé :**

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

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

**Mots clés :** Contribution de groupes avec interaction, la chaleur spécifique, corrélations, hydrocarbures purs, mélange des hydrocarbures, fractions pétrolières.

# TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations et notations

**INTRODUCTION GÉNÉRALE**..... 13

*Chapitre 1 : Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*..... 15

1.1. Introduction.....	16
1.2. Origine, prospection et production du pétrole brut.....	17
1.3. Le pétrole brut dans le monde.....	18
1.4. Le raffinage du pétrole brut « Coupes pétrolières ».....	20
1.5. Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers.....	22
1.5.1. Constituants purs.....	22
1.5.1.1. Les hydrocarbures.....	22
1.5.1.2. Les composés autres que les hydrocarbures.....	23
1.5.2. Autres composés chimiques complexes.....	24
1.5.2.1. Les asphaltènes.....	24
1.5.2.2. Les résines :.....	24
1.6. Classification des pétroles bruts.....	24
1.7. Analyse des pétroles bruts.....	25
1.7.1. Distillation TBP.....	27
1.7.2. Distillation ASTM.....	28
1.7.3. Distillation Simulée.....	29
1.8. Principales fractions pétrolières.....	29
1.8.1. Les gaz combustibles.....	29
1.8.2. Les gaz à intérêt pratique.....	29
1.8.3. Les essences.....	30
1.8.4. Kérosène.....	30
1.8.5. Gasoil.....	30
1.8.6. Résidus atmosphériques.....	30
1.9. Pétrole, économie et environnement.....	32
1.9.1. Aspects économiques.....	32
1.9.2. Aspects environnementaux.....	32

*Chapitre 2 : Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs et de leurs mélanges*..... 34

2.1. Introduction.....	35
2.1.1. Les équations d'état.....	35
2.1.2. Loi des états correspondants.....	41
2.1.2.1. Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique.....	42
2.1.2.2. Corrélations fondées sur le facteur acentrique.....	42
2.1.3. Méthodes de contribution de groupes.....	43
2.1.3.1. Principe de base.....	45
2.1.3.2. Hiérarchie des groupes.....	47
2.1.3.3. Application aux corps purs.....	49
2.1.3.4. Application aux mélanges.....	50

**Chapitre 3 : La chaleur spécifique des hydrocarbures purs, mélanges et fractions pétrolières.....52**

3.1. Définition .....	53
3.2. Mesures expérimentales.....	54
3.2.1. Calorimétrie : Méthode des mélanges .....	54
3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
3.3. Corrélations.....	56
3.3.1. <i>Cas des corps purs</i> .....	57
3.3.1.1. Méthode Joback.....	57
3.3.1.2. Corrélation de Skander-Chitour .....	58
3.3.2. <i>Cas des mélanges de corps purs</i> .....	59
3.3.3. <i>Cas des fractions pétrolières</i> .....	59
3.3.3.1. Equation de Fallon et Watson .....	60
3.3.3.2. Corrélation de l'API PR 44 pour des fractions pétrolières à l'état liquide .....	60
3.3.3.3. Equation de Lee-Kesler.....	61

**Chapitre 4 : Établissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs 62**

4.1. Introduction.....	63
4.2. Méthodologie .....	63
4.3. Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions des hydrocarbures purs.....	68
4.4. Conclusion .....	94

**Chapitre 5 : Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures et fractions pétrolières..... 95**

5.1. Introduction.....	96
5.2. <i>Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures</i> .....	96
5.2.1. Résultats obtenus pour les mélanges binaires .....	96
5.2.2. Résultats obtenus pour les mélanges ternaires .....	98
5.3. <i>Application des corrélations établies aux fractions pétrolières</i> .....	100
5.3.1. Fractions légères - Détermination des chaleurs spécifiques des mélanges de composition finie.....	100
5.3.2. Fractions moyennes et lourdes - Détermination des chaleurs spécifiques des fractions pétrolières dont la composition détaillée n'est pas connue.....	103
5.3.3. Interprétation des résultats .....	108

**CONCLUSION GÉNÉRALE .....** 110

Références bibliographiques .....	112
Annexes .....	113



## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 2.1.</b> Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2 .....	<b>49</b>
<b>Tableau 3.1.</b> Les différentes contributions de groupes de la corrélation de Joback .....	<b>57</b>
<b>Tableau 3.2.</b> Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées pour la prédiction des chaleurs spécifiques .....	<b>58</b>
<b>Tableau 4.1.</b> Différents groupements structuraux .....	<b>64</b>
<b>Tableau 4.2.</b> Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines et alcynes .....	<b>65</b>
<b>Tableau 4.3.</b> Les différents groupements principaux d'interactions des naphthènes et des aromatiques .....	<b>65</b>
<b>Tableau 4.4.</b> Différentes formes de l'équation $F(\theta)$ .....	<b>67</b>
<b>Tableau 4.5.</b> Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations $F(\theta)$ pour l'estimation du <b>paramètre A</b> .....	<b>69</b>
<b>Tableau 4.6.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre A</b> des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes. ....	<b>70</b>
<b>Tableau 4.7.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre A</b> des Naphtènes et Aromatiques .....	<b>71</b>
<b>Tableau 4.8.</b> AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du <b>paramètre B</b> pour toutes les familles .....	<b>73</b>
<b>Tableau 4.9.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre B</b> des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes .....	<b>74</b>
<b>Tableau 4.10.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre B</b> des Naphtènes et Aromatiques .....	<b>75</b>
<b>Tableau 4.11.</b> AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du <b>paramètre C</b> pour toutes les familles .....	<b>77</b>
<b>Tableau 4.12.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre C</b> des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes. ....	<b>78</b>
<b>Tableau 4.13.</b> Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le <b>paramètre C</b> des Naphtènes et Aromatiques. ....	<b>79</b>
<b>Tableau 4.14.</b> AAD (%) enregistrées par notre corrélation et celle de Joback à différentes températures.....	<b>81</b>
<b>Tableau 4.15.</b> Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la chaleur spécifique (J/mol.K) à 298,15K .....	<b>84</b>
<b>Tableau 4.16.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du n-hexane .....	<b>86</b>
<b>Tableau 4.17.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 1-pentène .....	<b>87</b>
<b>Tableau 4.18.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 1-hexyne .....	<b>88</b>

<b>Tableau 4.19.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du propylbenzene .	<b>90</b>
<b>Tableau 4.20.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du cyclohexane ....	<b>91</b>
<b>Tableau 4.21.</b> Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 2-methylbutane	<b>93</b>
<b>Tableau 5.1.</b> AD (%) enregistrées par la corrélation établie et la méthode de Joback de la littérature pour le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges binaires. ....	<b>97</b>
<b>Tableau 5.2.</b> AD (%) enregistrées par la méthode proposée et la méthode de Joback pour le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges ternaires .....	<b>99</b>
<b>Tableau 5.3.</b> AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières légères .....	<b>102</b>
<b>Tableau 5.4.</b> Compositions PNA et nombres de carbone des pseudo-composants des fractions moyennes du brut Algérien .....	<b>105</b>
<b>Tableau 5.5.</b> Compositions PNA et nombres de carbone des pseudo-composants des fractions lourdes du brut Algérien .....	<b>105</b>
<b>Tableau 5.6.</b> AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières moyennes .....	<b>106</b>
<b>Tableau 5.7.</b> AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières lourdes .....	<b>107</b>

## **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure 1.1.</b> Premier puit de pétrolier en Pennsylvanie .....	<b>16</b>
<b>Figure 1.2.</b> Les principales coupes pétrolières avec leur intervalle de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines .....	<b>20</b>
<b>Figure 1.3.</b> Méthodes d'analyse d'un pétrole brut .....	<b>26</b>
<b>Figure 1.4.</b> Appareil de la distillation TBP .....	<b>27</b>
<b>Figure 1.5.</b> Appareil de la distillation ASTM .....	<b>28</b>
<b>Figure 1.6.</b> Schéma du procédé de distillation atmosphérique associé à une distillation sous vide .....	<b>31</b>
<b>Figure 3.1.</b> Variations de la chaleur spécifique standard des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone .....	<b>54</b>
<b>Figure 3.2.</b> La chaleur spécifique d'un échantillon par la DSC .....	<b>55</b>
<b>Figure 3.3.</b> Les cellules utilisées pour la mesure DSC .....	<b>56</b>
<b>Figure 4.1.</b> Groupements structuraux .....	<b>66</b>
<b>Figure 4.2.</b> Groupements structuraux d'interactions .....	<b>66</b>
<b>Figure 4.3.</b> Variation du <b>paramètre A</b> (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone .....	<b>72</b>
<b>Figure 4.4.</b> Variation du <b>paramètre B</b> (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone .....	<b>76</b>
<b>Figure 4.5.</b> Variation du <b>paramètre C</b> (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone .....	<b>80</b>
<b>Figure 4.6.</b> Comparaison entre les valeurs de la chaleur spécifique (J/mol.K) à 298,15 K calculé par la corrélation établie et celle donnée dans les tables des différentes familles chimiques. ....	<b>82</b>
<b>Figure 4.7.</b> Comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celle de Joback pour l'estimation de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K. ....	<b>83</b>
<b>Figure 4.8. (a et b)</b> Comparaison des déviations enregistrées par la corrélation de CGAI, de CGSI et de Joback pour l'estimation de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K. ....	<b>85</b>
<b>Figure 5.1.</b> Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique des mélanges binaires .....	<b>98</b>
<b>Figure 5.2.</b> Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique des mélanges ternaires .....	<b>100</b>
<b>Figure 5.3.</b> Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions légères.....	<b>103</b>
<b>Figure 5.4.</b> Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières moyennes. ....	<b>106</b>
<b>Figure 5.5.</b> Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières lourdes. ....	<b>107</b>

# ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS

## ABRÉVIATIONS

AAD (%)	Average Absolute Deviation (%)
AD (%)	Absolute Deviation (%)
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CERA	Cambridge Energy Research Associates
CGAI	Contribution de groupes avec interactions
CGSI	Contribution de groupes sans interactions
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPL	Chromatographie en Phase liquide
Dev(%)	Déviaton ou erreur relative en pourcentage
DIPPR	Design Institute for Physical Property Data
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Eq.	Equation
FP	Fraction Pétrolière
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfiés
IR	Infrarouge
MS	Mass Spectrometry
Nb.	Nombre
PNA	Paraffines- Naphtènes- Aromatiques
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RT	Retention Time
SI	Système International
TBP	True Boiling Point
Tep.	Tonnes équivalent pétrole
TRC	Thermodynamic Research Center
UV	Ultra- Violet
UNIFAC	UNIversal Functional Activity Coefficient

## NOTATIONS

API	densité définie par l'American Petroleum Institute
CH	rapport massique carbone/ hydrogène
$C_p$	chaleur spécifique à pression constante (J/mol.K)
$C_p^{\circ 298K}$	chaleur spécifique standard à pression constante du gaz parfait (J/mol.K)
$C_v$	capacité calorifique à volume constant (J/mol.K)
d	densité
$d_4^{15}$ ou $d_{15}$	densité ou masse volumique liquide à 15°C
$d_4^{20}$ ou $d_{20}$	densité ou masse volumique liquide à 20°C
k	constante de Boltzmann
$k_{IJ}$	coefficients d'interactions binaires
Kuop, K	facteur de caractérisation de Watson
m	fraction massique

M	masse molaire (g/mol)
N	nombre de composés dans un mélange
n	nombre de moles, de molécules ou de groupements chimiques
N <sub>c</sub>	nombre d'atomes de carbone
P	pression (atm)
P <sub>c</sub>	pression critique (atm)
P <sub>r</sub>	pression réduite
R	constante des gaz parfaits
r	distance entre les centres d'attraction de deux molécules
SpGr ou SpGr <sub>60</sub> <sup>60</sup>	specific- gravity à 60°F/60°F
T	température (K)
T <sub>c</sub>	température critique
T <sub>r</sub>	température réduite
U	énergie interne d'un système
V	volume (m <sup>3</sup> )
v	fraction volumique
V <sub>c</sub>	volume critique (m <sup>3</sup> )
w	coefficient d'expansion liquide
X	fraction massique, molaire ou volumique
x	fraction molaire
Z	facteur de compressibilité
Z <sub>c</sub>	facteur de compressibilité critique

---

## *LÉTTRES GRÉCQUES*

---

F(θ)	La forme généralisée de contribution de groupes reliant la propriété θ et les contributions Δθ <sub>i</sub> et Δθ <sub>j</sub> des groupements de type i et j;
θ	propriété physique donnée
Δθ <sub>i</sub>	contribution du groupement i à la propriété θ
Δθ <sub>j</sub>	contribution du groupement principal d'interactions de type "j";
ε	énergie de cohésion
η	viscosité dynamique
μ	viscosité cinématique
ω	facteur acentrique

---

## *INDICES*

---

A	aromatique
c	relatif à une propriété critique
cal	valeur calculée
exp	valeur expérimentale
FP	fraction pétrolière
G	gaz
I	relatif à un constituant donné
i	relatif à un groupement chimique
L	liquide
m ou mel	relatif à un mélange
mass	massique
mol	molaire
N	naphtène
P	paraffine
r	relatif à une propriété réduite
S	solide
V	vapeur
vol	volumique

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie pétrolière a connu un grand essor durant le 20<sup>ème</sup> siècle, son développement devint alors une priorité. C'est pourquoi les ingénieurs pétroliers s'intéressent de près à l'amélioration des conditions techniques au sein des unités et plateformes pétrolières. Or la maîtrise de ces conditions nécessite essentiellement la bonne connaissance des propriétés des hydrocarbures et leurs mélanges.

L'expérience est la source principale de cette connaissance; cependant il est très souvent ardu en matière de temps et de cout voir très onéreux de mettre en œuvre les procédés expérimentaux.

Afin de palier à ces limites, des méthodes de prédiction qui ont connu une grande application, notamment dans l'industrie pétrolière, nous citons les méthodes dites des états correspondants et celles basées sur la structure chimique et plus communément désignées sous le nom de méthodes de contribution de groupes, ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont donné lieu à un foisonnement de publications et ce, depuis plus d'un demi- siècle.

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

S'agissant des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières, les données spécifiques sont rares, voire inexistantes. Un très grand nombre de modèles numériques sont alors proposés dans la littérature pour prédire leurs propriétés, mais également celles des hydrocarbures purs. Ces méthodes à caractère théorique, empirique ou les deux à la fois, se distinguent par l'étendue de leur domaine d'application, leur précision, leur support théorique et bien évidemment leur complexité.

Pour aller plus loin dans ces travaux, l'objectif principal de notre étude est la mise au point un nouveau modèle numérique pour la prédiction de la chaleur spécifique des hydrocarbures purs et de leurs mélanges, en l'occurrence les fractions pétrolières.

L'étude qui nous a été confiée dans le cadre de ce mémoire est répartie comme suit :

Le *chapitre 1* expose d'une manière succincte des généralités sur le pétrole brut et l'industrie du raffinage. Une description de cette matière première du point de vue composition chimique est également présentée, suivie d'un schéma récapitulatif des méthodes d'analyses physiques et chimiques auxquelles le raffineur fait appel, pour la mise en œuvre optimale des bruts qu'il a à traiter, ou encore, le chercheur, dans sa perpétuelle quête à caractériser ces mélanges complexes, dans le but d'identifier le maximum de leurs composants.

Le *chapitre 2* traite quelques concepts de base de la thermodynamique classique sont brièvement rappelés. Un paragraphe est consacré aux équations d'état aux nombreuses applications, notamment dans la résolution des problèmes d'équilibres liquide-vapeur fréquemment rencontrés lors de la production du pétrole brut, mais aussi lors des opérations unitaires conduisant à des séparations de phases. Nous avons ensuite montré l'intérêt de la loi des états correspondants et du principe de contribution de groupes, deux concepts très utilisés dans la prédiction des propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Le *chapitre 3* est consacré à une synthèse bibliographique sur la propriété étudiée « *la chaleur spécifique* » des hydrocarbures purs et leurs mélanges ainsi que les fractions pétrolières.

Le *chapitre 4* concerne l'établissement de la nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation de chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs.

Le *chapitre 5* a porté sur l'application de corrélation établie au calcul des chaleurs spécifiques moyennes des mélanges et des fractions pétrolières. Le calcul de cette propriété moyenne de ce mélange est basé sur la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo-composants.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants issus de cette étude ainsi que des recommandations.



# *CHAPITRE 1*

---

## GÉNÉRALITES SUR LE PÉTROLE BRUT ET LES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

## GÉNÉRALITES SUR LE PÉTROLE BRUT ET FRACTIONS PÉTROLIÈRES

### 1. Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières

#### 1.1. Introduction

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

Le pétrole brut est connu depuis la plus haute antiquité. Ainsi, le bitume est mentionné dans la Bible (Genèse VI, 13-14) pour enduire l'arche de Noé. Les peuples de Mésopotamie l'utilisaient comme mortier dans la construction ou pour calfater les navires. A la Renaissance, certains dépôts de surface étaient distillés en vue d'obtenir des lubrifiants et des produits médicaux; mais, la véritable exploitation du pétrole brut ne commença que dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, lorsque le 27 Août 1859, le colonel Edwin Laurentine Drake procéda à des forages pour trouver la «nappe mère», origine des affleurements de pétrole de Pennsylvanie occidentale près d'Oil Creek, aux Etats Unis. Cet événement marqua le début de l'industrie pétrolière moderne.



**Figure 1.1.** Premier puit de pétrolier en Pennsylvanie (Wuithier, P, 1972).

Le pétrole fut rapidement l'objet de toute l'attention de la communauté scientifique, et des hypothèses furent émises quant à sa formation, sa remontée à travers les couches terrestres et son emprisonnement. Avec l'invention de l'automobile et les besoins en énergie issus de la première guerre mondiale, l'industrie du pétrole devint l'un des fondements de la société industrielle.

## **1.2. Origine, prospection et production du pétrole brut**

L'origine du pétrole est, vraisemblablement, organique et marine. Il y a environ 500 millions d'années, les mers renfermaient peu de vie, puis ces mers peu profondes se sont enrichies en organismes aquatiques végétaux et animaux qui se sont accumulés en couches sédimentaires. Sous l'effet de la température, de la pression et des bactéries anaérobies, ce mélange se serait transformé en hydrocarbures liquides qui, sous l'effet du compactage provoqué par la sédimentation, ont migré pour imprégner des sables ou des roches poreuses et perméables tels que grès ou calcaires. Les gisements se localisent toujours en un point singulier ou dans une anomalie naturelle de ces roches, que l'on appelle roche réservoir. Une couche perméable, marne ou argile, par exemple, formant piège, permet l'accumulation des hydrocarbures et les empêche ainsi de s'échapper. Les pièges sont le plus souvent constitués par des anticlinaux, des dômes de sel ou des failles, qui permettent d'amener un terrain imperméable en face de la roche magasin. Le pétrole se présente le plus souvent surmonté d'une couche d'hydrocarbures gazeux et se situe généralement au-dessus d'une couche d'eau salée plus dense que lui.

La prospection ou l'exploration du pétrole brut pour la recherche de nouveaux gisements, comporte deux phases :

- La première constituée par les études géologiques et géophysiques qui doivent permettre d'identifier les zones potentielles. Ainsi, la cartographie de surface des affleurements de lits sédimentaires rend possible l'interprétation des caractéristiques de sous- surfaces. Cette approche est complétée par les informations obtenues par l'analyse des prélèvements d'échantillons ou de carottes des couches du sous- sol. De plus, des techniques sismiques de plus en plus sophistiquées, comme la réflexion et la réfraction des ondes sonores propagées à travers la terre, révèlent des détails de la structure et de l'interrelation des différentes couches des sous- surfaces.
- La seconde étape de la prospection est le forage d'un puits d'exploration qui reste le seul moyen conduisant à une certitude quant à la présence d'hydrocarbures.

Il consiste à réaliser un puits de diamètre décroissant (souvent de 90 à 15 cm) jusqu'aux couches supposées pétrolifères. Les profondeurs de forage peuvent dépasser 10 000 m, mais se situent plus fréquemment entre 1500 et 3500 m. Lorsque le gisement se révèle commercialement exploitable, d'autres puits de développement sont forés afin de drainer une quantité maximale d'hydrocarbures.

Par simple décompression d'un puits, on ne récupère qu'une très faible proportion des quantités d'hydrocarbures en place. On peut cependant accroître sensiblement cette proportion grâce aux possibilités de stimulation (acidification, fracturation) et/ou d'activation (pompage, gas-lift) du gisement. Ce type de récupération, qui ne met en œuvre que l'énergie propre du réservoir imprégné et de son aquifère, est souvent qualifié de primaire. Pour améliorer le taux de récupération, et prolonger la durée de production, l'industrie pétrolière a mis au point des méthodes de renforcement de production. Actuellement, l'injection d'eau ou de vapeur sont les deux modes de récupération secondaires les plus utilisés.

### 1.3. Le pétrole brut dans le monde

Depuis que l'homme a découvert les combustibles fossiles, la consommation de l'humanité en énergie n'a cessé d'augmenter. Aujourd'hui, nous consommons sept fois plus d'énergie fossile par personne que dans les années 90. Ces énergies, en particulier le pétrole brut, ont largement contribué à l'essor économique des pays industrialisés.

Les réserves mondiales de pétroles bruts prouvés au 1<sup>er</sup> janvier 2003 ont été évaluées à 165.4 milliards de tonnes équivalents pétrole (tep). Au rythme actuel de la consommation, ces réserves couvriraient les besoins pour les quarante prochaines années. 56.5% des réserves mondiales se concentrent au moyen orient, principalement en Arabie saoudite et en Irak et, à un degré moindre, au Koweït, en Iran et dans les Emirats Arabes Unis. Le reste des réserves est réparti entre l'Amérique du nord (17.7%), l'Amérique latine (8.1%), l'ex. URSS (6.4%), l'Afrique (6.4%), l'Extrême Orient et l'Océanie (3.2%) et enfin l'Europe avec 1.6%.

La production mondiale de pétrole brut s'est accrue pratiquement sans interruption ces dernières années pour s'établir au niveau de 100 millions de barils/ jour (Mb/j) en 2018. Parallèlement le nombre de pays producteurs a augmenté, mais la majeure partie de la production provient d'un petit nombre d'entre- eux, tels que, les états unis (10.9Mb/j) l'Arabie Saoudite (9.57Mb/j), le Mexique (3.59 Mb/j), la Norvège (3.33 Mb/j), le Venezuela (2.29 Mb/j), l'Irak (2.01 Mb/j) et le Koweït (1.60 Mb/j) (Source : AIE- Monthly Oil Market Report- Décembre 2018).

Les pays qui produisent le plus ne sont pas les plus industrialisés. De ce fait, il en résulte un déséquilibre de plus en plus profond entre la géographie de la production et celle de la consommation. Cette dernière est restée pratiquement stable ces dernières années, elle est de l'ordre de 4326 millions de tonnes équivalent pétrole en 2017.

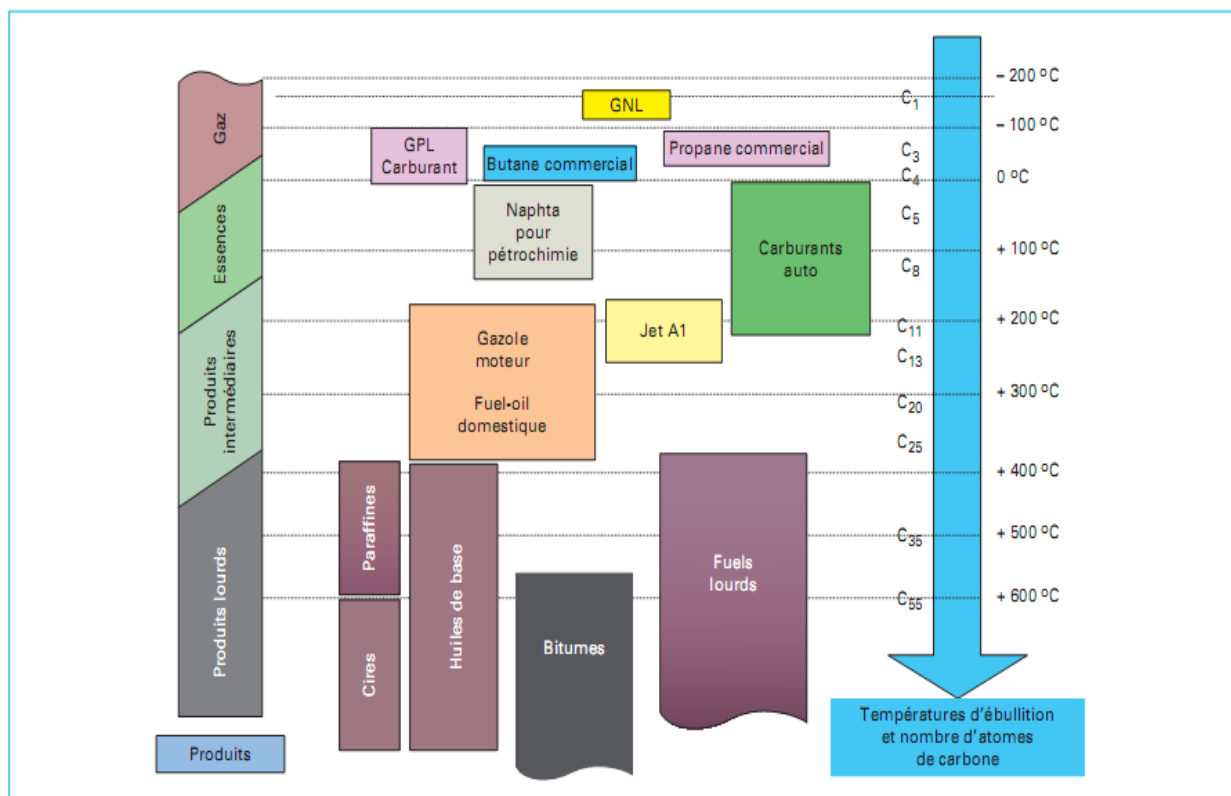
A la question, quelle sera la principale source d'énergie dans les cinquante années à venir, le président de *Cambridge Energy Research Associates* (CERA), Monsieur Joe Stanislaw, a répondu que vraisemblablement, l'âge du pétrole ne s'achèvera pas par manque de pétrole, en référence à Cheikh Yamani, grand personnage de l'industrie, qui disait que « l'âge de pierre ne s'était pas achevé par manque de pierre... ». Au CERA, de nombreux scénarios ont été imaginés, mais, tous dépendent des politiques qui seront choisies et appliquées dans les différents pays. Le pic de production se situerait autour de 100.0 millions de barils par jour. Cet accroissement proviendra essentiellement du secteur des transports où le pétrole brut est consommé pour moitié (voitures, camions et avions) et pour lesquels il n'existe pas de produits de remplacement valables.

Toutes les études de prospective énergétique menées à l'horizon 2030 convergent sur un maintien de la part du pétrole dans le bilan énergétique mondial à hauteur de 40% et sur une forte croissance de la demande pétrolière (+60%) d'ici 2030.

Le pétrole brut a longtemps été une énergie à bon marché, ce qui contribue à expliquer sa part longtemps croissante et encore prépondérante dans le bilan énergétique mondial. Le prix de revient de production d'un baril de pétrole brut varie entre 5 et 10\$, il est vendu en moyenne à 60\$ le baril. L'évolution du prix du baril de pétrole brut est sans rapport avec celle des coûts d'extraction, c'est un prix essentiellement "politique", que les pays industrialisés refusent à indexer sur les prix des produits manufacturés et sur l'inflation, comme d'ailleurs celui pratiqué à la consommation après raffinage. Pour la commission européenne, la limitation de la volatilité des prix pétroliers dépend essentiellement du renforcement du système de stocks de sécurité et d'un approfondissement du dialogue entre pays producteurs et consommateurs. Le défi de la géopolitique est d'arriver à ce résultat.

## 1.4. Le raffinage du pétrole brut « Coupes pétrolières »

Le raffinage est l'ensemble des opérations et procédés industriels mis en œuvre pour transformer et traiter, au moindre coût, le pétrole brut et fabriquer, à partir de ce dernier, toute une gamme de produits : essence, diesel, fuels légers et lourds, matières premières utilisées en pétrochimie, carburants d'aviation, bitumes, gaz de pétrole liquéfié (GPL), lubrifiants, kérosène, etc (Figure 1.2.). Ces produits doivent répondre à des spécifications précises, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché. Une analyse préliminaire, en laboratoire, permet de déterminer la qualité et la quantité de produits finis que l'on peut produire à partir d'un nouveau pétrole brut. Ainsi, un brut "léger", c'est-à-dire de faible densité, produira plus d'essence; un brut "lourd" produira, quant à lui, plus de fuels et de bitumes.



**Figure 1.2.** Les principales coupes pétrolières avec leur intervalle de température d'ébullition et de nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines. (Rebas.O. 2016)

Le raffinage comprend de nombreux procédés techniques allant de la séparation à la reconstitution des molécules du pétrole brut en vue de la fabrication des produits désirés. L'opération fondamentale du raffinage est la distillation fractionnée continue dont la plupart des produits font, ensuite, l'objet de traitements supplémentaires pour en améliorer la qualité tels que : le reformage catalytique de l'essence lourde et l'hydrodésulfuration du gasoil.

On obtient finalement toute une série de produits répondant aux besoins des consommateurs : le marché étant de plus en plus demandeur de coupes légères ou moyennes au détriment des coupes lourdes, Il arrive alors que les quantités ainsi produites soient insuffisantes. Il est alors nécessaire d'adjoindre aux procédés de raffinage classiques, des unités de conversion de type craquage catalytique ou thermique ou hydrocraquage, qui permettent d'obtenir des quantités supplémentaires en produits légers à partir de la dissociation des structures moléculaires des produits lourds. Des procédés de types nouveaux ont été introduits dans le raffinage moderne permettant la synthèse de composés ou de coupes étroites à partir des produits issus des opérations de conversion.

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

Ces nouvelles spécifications ont des répercussions importantes sur l'industrie du raffinage qui se voit ainsi obligée de faire des investissements en matière de reconfiguration de ses schémas. Dans un tel contexte, les différents procédés doivent être soigneusement optimisés pour arriver à produire des produits finis en quantités suffisantes et répondant aux spécifications, d'où l'importance de pouvoir prévoir les rendements en divers produits et leurs qualités. C'est le rôle de l'analyse des bruts, opération calquée en partie sur le raffinage. La caractérisation des produits vise, quant à elle, à déterminer leurs propriétés d'usage au moyen de méthodes expérimentales normalisées.

A ces méthodes conventionnelles, viennent s'ajouter des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à différentes propriétés physiques et thermodynamiques des produits pétroliers et au moindre coût. Ces dernières méthodes tendent à se généraliser, sans toutefois se substituer totalement aux méthodes expérimentales et ce, particulièrement

dans la caractérisation des coupes lourdes, pour lesquelles les méthodes de prédiction restent encore peu fiables.

## 1.5. Composition des pétroles bruts et des produits pétroliers

### 1.5.1. Constituants purs

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures, où la fraction contenant les heptanes et plus lourds est relativement importante. L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes. En effet, le nombre de composés et la difficulté de leur description croissent avec le nombre d'atomes de carbone.

#### 1.5.1.1. Les hydrocarbures

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

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

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

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

**Hydrocarbures aromatiques :** Les composés aromatiques sont des hydrocarbures renfermant un noyau benzénique dans leur structure. Leur formule générale est  $C_nH_{2n-6}$ . La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur



confère des propriétés remarquables. Les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) constituent des matières premières fondamentales en pétrochimie.

Quant aux aromatiques lourds, ils sont en général très nuisibles (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

### 1.5.1.2. Les composés autres que les hydrocarbures

A côté des hydrocarbures, des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène sont également présentes dans les pétroles bruts en faibles quantités comparativement aux premiers. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organo-métalliques :

**Les composés soufrés :** Le soufre est présent dans les pétroles bruts avec des concentrations pouvant atteindre les 8% en poids; teneur généralement corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité. Les composés soufrés étant très toxiques et corrosifs, leur concentration doit être réduite avant le raffinage du brut. Le soufre peut être présent sous forme inorganique tels que l'hydrogène sulfuré  $H_2S$  et l'oxysulfure de carbone  $COS$ , ou engagé dans des molécules organiques tels que les sulfures  $R-S-R$ , les disulfures  $R-S-S-R$ , les thiols ou mercaptans  $RSH$  et les thiophènes et leurs dérivés lorsque l'atome de soufre est inséré dans les cycles aromatiques.

**Les composés oxygénés :** Les naphthènes et aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, des cétones ou des acides. L'oxygène est responsable de l'acidité des pétroles bruts qu'on évalue en déterminant la quantité de  $KOH$  en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole brut.

**Les composés azotés :** L'azote se retrouve davantage dans les fractions lourdes sous forme d'amides, amines, carbazoles ou encore de pyridines qui peuvent donner le caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.

**Les composés organo-métalliques :** Les pétroles bruts renferment également des composés organo-métalliques contenant du vanadium ou du nickel. Ces composés sont communément appelés porphyrines.

## 1.5.2. Autres composés chimiques complexes

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

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

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

## 1.6. Classification des pétroles bruts

La variation énorme dans la composition chimique des pétroles bruts rend très difficile une classification unique de ces fluides.

La caractérisation la plus grossière est la classification en pétroles « légers », « moyens » et « lourds ». Ce type de classification fait intervenir la masse volumique ou la densité API des pétroles. D'une manière approximative, les pétroles bruts dont les densités sont comprises entre 0.77 et 0.84 sont dits légers. Ceux dont les densités sont comprises entre 0.84 et 0.89 sont appelés pétroles moyens. Enfin, les pétroles dont les densités sont supérieures à 0.89 sont dits pétroles lourds.

Un autre type de classification est basé sur le caractère dominant, à savoir la répartition des trois familles chimiques principales qui les constituent : paraffinique, naphthénique et aromatique.

Dans son ouvrage sur l'industrie du raffinage, Normand (1977) présente la classification de SACCHANNEN qui classe les bruts en trois catégories : bruts paraffiniques, bruts naphthéniques et bruts asphaltiques.

Plus tard, Wauquier et ses collaborateurs (1994) ont défini onze groupes différents de pétroles bruts d'après la masse volumique de la coupe essence lourde et celle du résidu de distillation à une température d'ébullition supérieure à 350°C.

Ces différentes classifications restent cependant assez imprécises, d'où l'introduction par les chercheurs d'autres critères pour discriminer entre les différents types de pétroles

bruts. Il s'agit du facteur de caractérisation Kuop, de l'indice de corrélation de Huang ou encore du facteur I/d (rapport de l'indice de corrélation et de la densité).

## **1.7. Analyse des pétroles bruts**

La diversité des pétroles bruts et des produits qui en dérivent ainsi que la complexité de leurs compositions, entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées, d'où la nécessité d'une caractérisation de ces produits par la détermination de leurs propriétés d'usage et de leurs compositions.

L'analyse des pétroles bruts et des fractions qui en sont issues fait intervenir différentes techniques de fractionnement et d'analyses physiques et chimiques. Le schéma de la figure 1.3. illustre les différentes méthodes mises en œuvre pour une connaissance approfondie d'un pétrole brut.

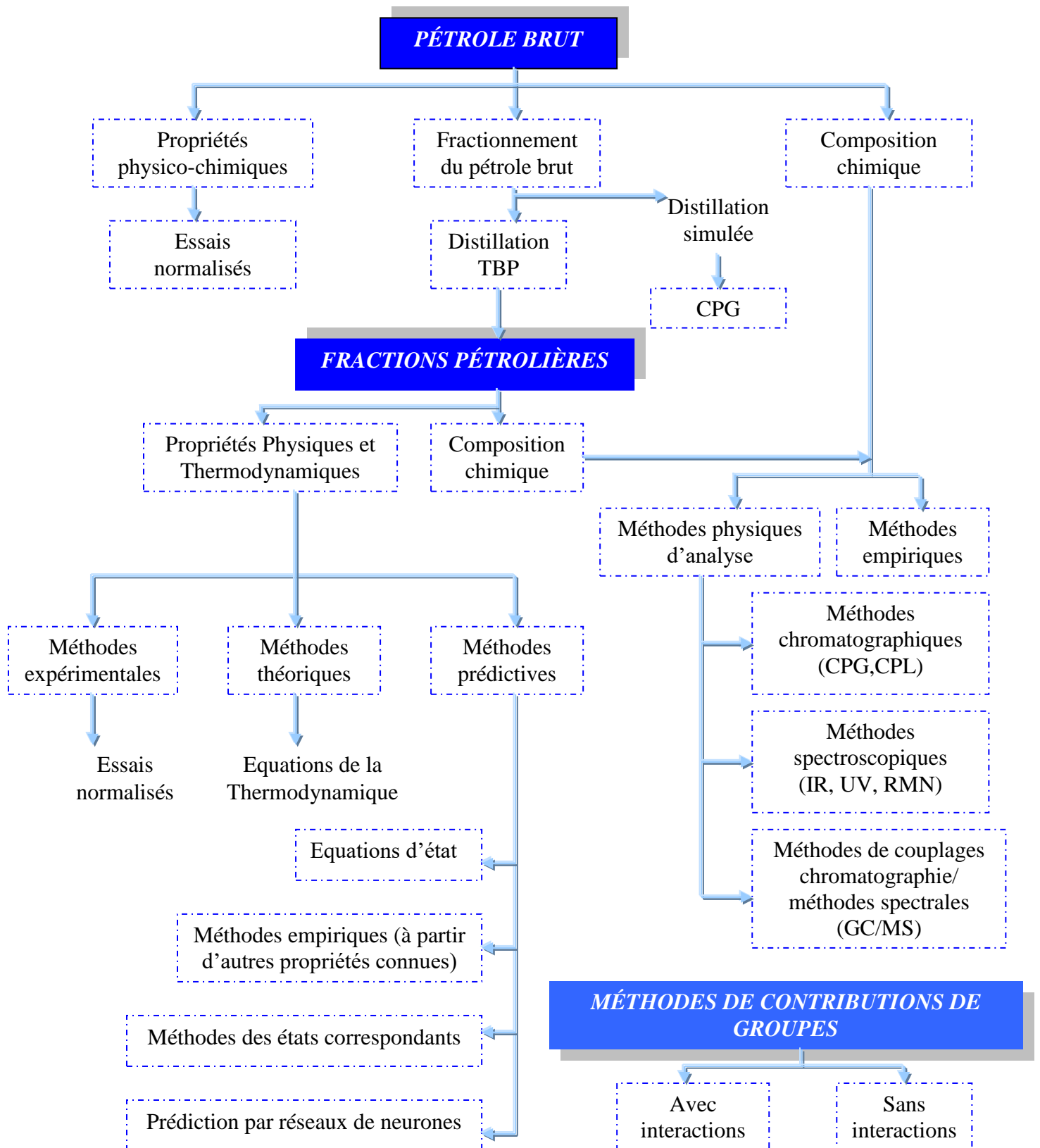


Figure 1.3. Méthodes d'analyse d'un pétrole brut

## 1.7.1. Distillation TBP

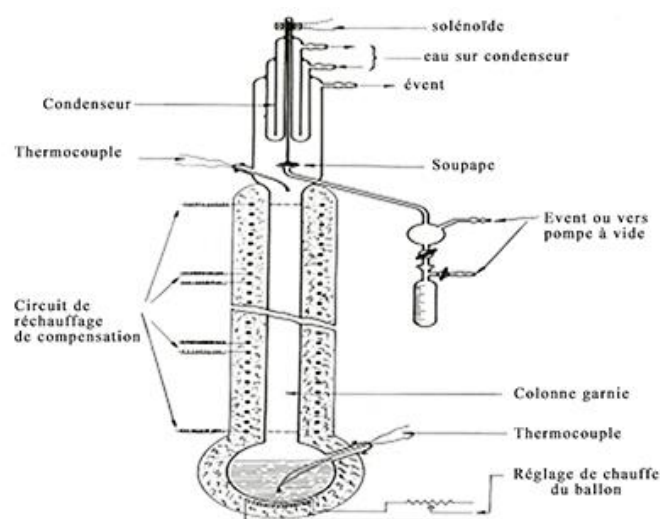
La distillation TBP (True Boiling Point) correspond à une technique de laboratoire permettant de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent (Figure 1.4.).

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

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

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

- De tracer la courbe de distillation, c'est à dire le profil de répartition des hydrocarbures contenus dans le brut (pourcentages massiques ou volumiques en fonction de leurs différentes températures d'ébullition) ;
- La courbe de distillation elle-même est d'une grande importance. Elle donne les rendements en différentes coupes en poids et en volume.

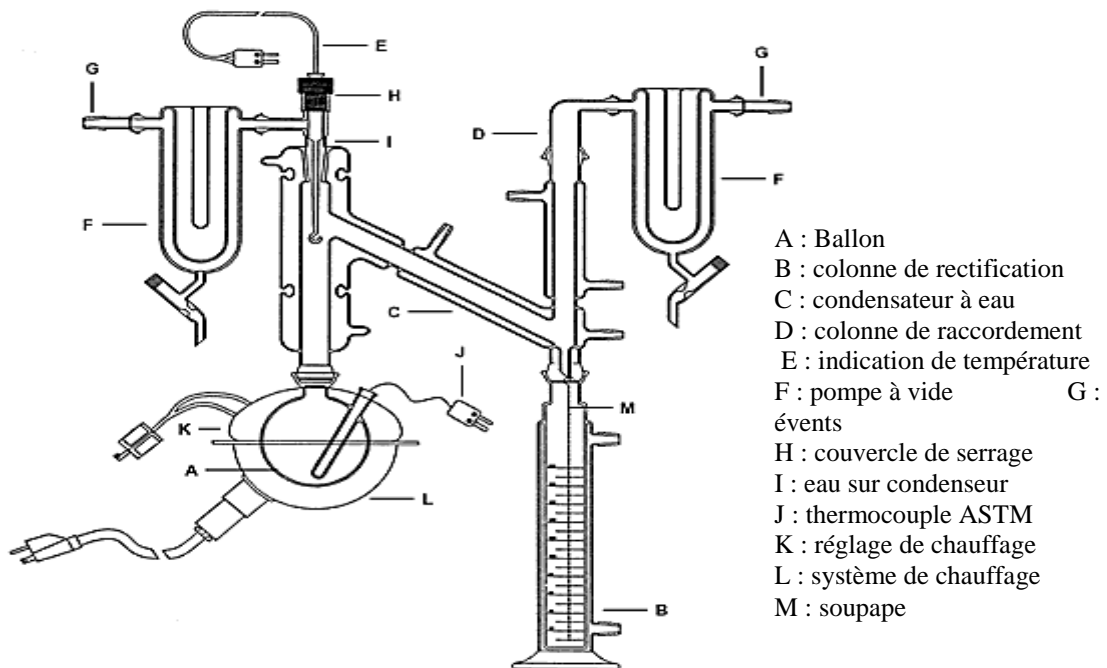


**Figure 1.4.** Appareil de la distillation TBP (Skander.N, 2004).

## 1.7.2. Distillation ASTM

La figure 1.5 présente l'appareillage de la distillation ASTM qui comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée. L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie de du tube ; c'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5, 10, 15, 20 ...90 et 95 % du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum, puis décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation, correspondant à une recette de distillat représentant d %. Après refroidissement du ballon, on mesure la quantité de liquide résiduel, soit un résidu r %. Le bilan volumétrique de l'opération fait apparaître un poste de pertes (p %), tel que :

$$d + r + p = 100 \quad (1.2)$$



**Figure 1.5.** Appareil de la distillation ASTM (Skander.N, 2004).

### 1.7.3. Distillation Simulée

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

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

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

## 1.8. Principales fractions pétrolières

Le pétrole à l'état brut représente une grande variété de composés, et un large potentiel de séparation qui donne naissance à des milliers de produits raffinés que nous utilisons chaque jour, dans la vie courante, dans l'industrie et surtout dans la production de l'énergie. (Figure 1.6)

### 1.8.1. Les gaz combustibles

Les premiers composés qui sont récupérés dans le processus de distillation du pétrole sont les gaz combustibles. Il s'agit des gaz  $C_1, C_2$  qui servent essentiellement à alimenter le procédé de distillation et n'importe quel autre procédé dans la raffinerie.

### 1.8.2. Les gaz à intérêt pratique

Il s'agit du propane  $C_3$  et du butane  $C_4$  qui sont généralement commercialisés et ayant des utilisations très courantes. Il est toutefois envisageable d'avoir des  $C_3, C_4$  insaturés à savoir le butadiène, le propylène et le propène qui représentent la principale source de la pétrochimie notamment les polymères et les produits plastiques.

### 1.8.3. Les essences

L'essence représente le premier dérivé léger du pétrole. Les essences sont des mélanges d'hydrocarbures généralement saturés, allant du  $C_5$  jusqu'à  $C_{10}$  et ayant pour hydrocarbure représentatif le  $C_8$ , qui permet de définir une caractéristique importante qui donne une idée sur la qualité des essence qui est l'indice d'octane.

Les essences peuvent aussi être classées en deux catégories différentes :

**Essences légères :** Généralement composées des hydrocarbures de la fraction  $C_5 - C_6$

**Essences lourdes :** Pour les hydrocarbures de la fraction  $C_7 - C_{10}$

### 1.8.4. Kérosène

Composé généralement des hydrocarbures allant du  $C_{10}$  au  $C_{13}$ . Cette fraction pétrolière peut être représentative du pétrole brut en question car elle est au milieu du découpage et donc elle aura plus ou moins les propriétés moyennes de ce pétrole.

### 1.8.5. Gasoil

Le gasoil est une fraction très importante du moment qu'elle est largement utilisée comme combustible dans les moteurs de type Diesel.

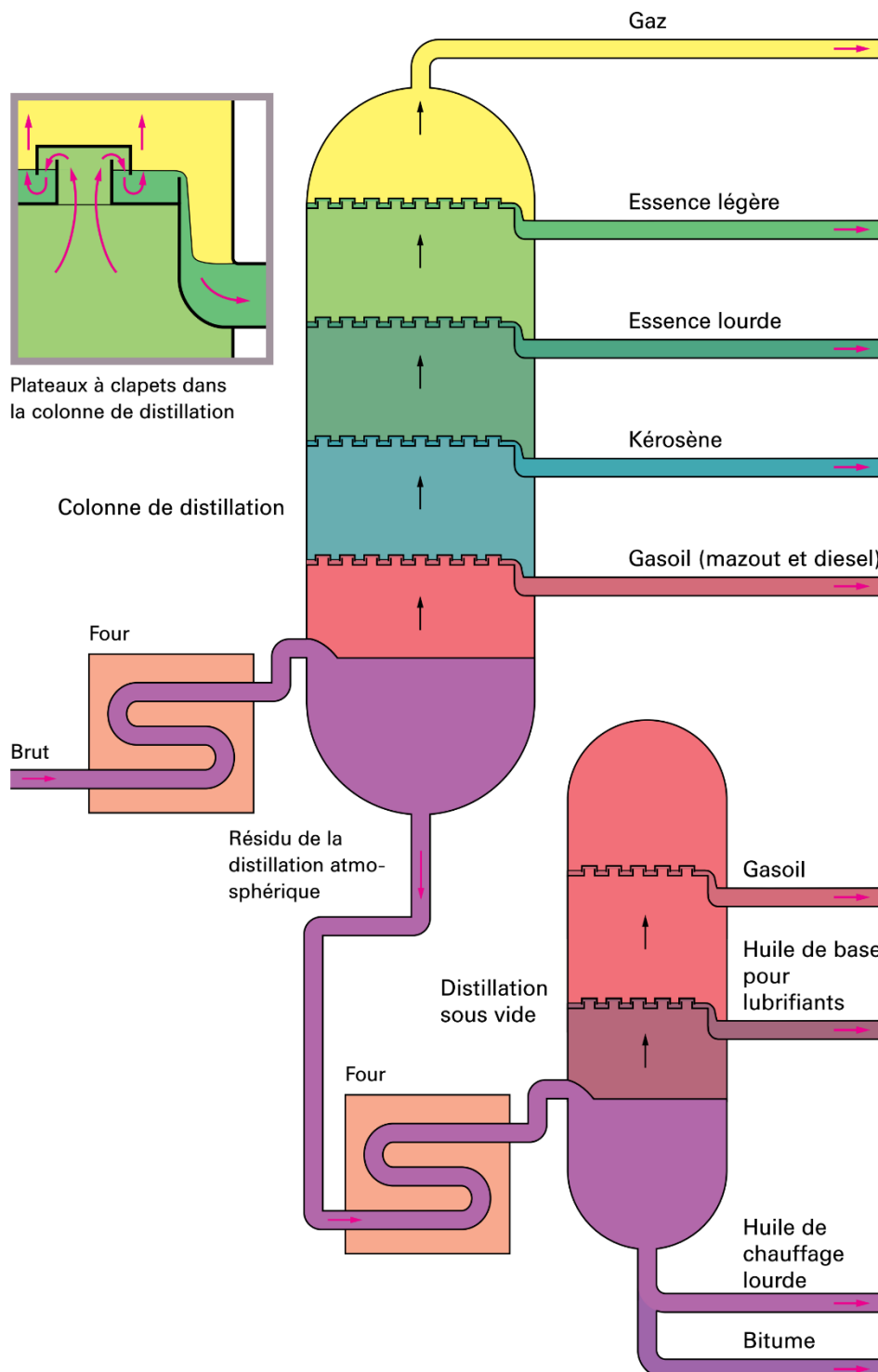
Le gasoil et le mélange des hydrocarbures allant de  $C_{14}$  au  $C_{25}$  avec un hydrocarbure moyen hypothétique qui est le cétane  $C_{16}$  (Hexadécane), qui nous permet de définir l'indice de cétane, la propriété caractéristique intrinsèque aux gasoils.

### 1.8.6. Résidus atmosphériques

On entend par résidus atmosphériques, les résidus lourds issus de la distillation atmosphérique du pétrole brut. La séparation des résidus atmosphériques lourds ayant généralement une densité moyenne supérieure se fait par le biais d'une distillation sous vide, qui permet de récupérer des produits à forte valeur ajoutée.

Le nombre de carbones dans le cas des résidus lourds peut aller jusqu'à 60 atomes de carbones, ce qui représente pratiquement la dernière coupe pétrolière appelée « Bitume ».





**Figure 1.6.** Schéma du procédé de distillation atmosphérique associé à une distillation sous vide. (Rebas,O, 2016).

## **1.9. Pétrole, économie et environnement**

La quête de l'homme à travers les temps pour satisfaire ses besoins énergétiques quotidiens est une histoire qui ne finira jamais. Les méthodes et les technologies ne cessent de se développer grâce aux contributions des uns des autres, ainsi qu'à cause des enjeux et des contraintes qui naissent à chaque stade de ce développement.

Le dossier « pétrole » représente à lui seule une grande partie de cette histoire, depuis la découverte de ce précieux mélange d'hydrocarbures, les recherches se font sans arrêt, pour exploiter mieux, et consommer moins ainsi qu'inventer et développer de nouvelles techniques, méthodes, procédés et produits dont nous avons besoin à petite ou à grande échelle

### **1.9.1. Aspects économiques**

Depuis sa découverte le pétrole est devenu un produit de forte valeur ajoutée. En effet, le pétrole représente une part très importante dans les marchés internationaux, dans les bourses mondiales et dans les stratégies économiques des pays.

Jusqu'à aujourd'hui, le business des produits pétroliers et gaziers reste une activité très délicate, d'un point de vue technologique, où le matériel nécessaire et adéquat coûte cher et varie selon le type du pétrole et la profondeur de son existence, mais aussi d'un point de vue économique, où le prix du baril du pétrole ne dépend plus d'une seule contrainte mais peut engendrer plusieurs facteurs, et qui engage même des décisions politiques et géostratégiques.

Le développement de la pétrochimie a complètement bouleversé l'industrie pétrolière et gazière et a changé pratiquement toutes les règles du jeu, basculant la force économique et stratégique créée par le pétrole aux pays qui détiennent la technologie, et non pas le pétrole lui-même et c'est ce qui caractérise essentiellement les multinationales actives dans le domaine pétrolier.

Il est très envisageable de dire que le pétrole a complètement changé le cours du développement et des stratégies économiques à travers le monde.

### **1.9.2. Aspects environnementaux**

Comme sur le plan économique, l'industrie pétrolière a changé beaucoup de visions, a donné la voie à de nouvelles réflexions, et a rendu moins opaques les problématiques précédentes.

Indépendamment du grand apport économique pour le monde entier, l'industrie du gaz et du pétrole reste largement controversée pour une raison qui devient la tendance des dernières années : les changements climatiques.

En effet, cette industrie qui est énergivore mais aussi qui rejette d'énormes quantités de gaz carbonique, qui reste à ce jour le principal coupable dans l'affaire du changements climatique, est impliquée dans un très grand nombre de désastre et de problèmes environnementaux, notamment la pollution des eaux et l'utilisation des substances chimiques dangereuses.

## *CHAPITRE 2*

---

### *LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MÉLANGES*

### *LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES PURS ET DE LEURS MÉLANGES*

#### **2.1. Introduction**

La modélisation d'un processus chimique requière la connaissance de quelques propriétés physiques. Habituellement ces propriétés peuvent être trouvées dans des bases de données ou dans la littérature. Mais, il arrive que nous soyons confrontés à des cas où ces propriétés ne sont pas disponibles. Dans le cas idéal ces propriétés doivent être mesurées dans le laboratoire mais à cause de multiples raisons, temps de manipulation long, produit chimique pur non disponible, ou bien protocole opératoire non disponible ..., ces propriétés ne peuvent être obtenues expérimentalement. C'est pourquoi elles doivent donc être estimées ou prédites.

Indépendamment de l'expérience ou du raisonnement thermodynamique, une propriété peut être déterminée par des méthodes d'estimation ou de prédiction, les unes étant plus précises que d'autres. Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation des hydrocarbures. Une attention particulière est donnée à la méthode de contribution de groupes du fait qu'elle représente la base de notre travail dans cette étude.

##### **2.1.1. Les équations d'état**

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

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

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

Les équations d'état issues de la théorie de Van der Waals, dites aussi équations d'état cubiques. Sans viser l'exhaustivité, étant entendue qu'il existe plusieurs centaines d'équations d'état dérivant quasiment toutes de celle de Van der Waals.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$PV=RT \quad (2.1)$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, (P) est la pression en Pascal, (T) la température en Kelvin, (R) la constante des gaz parfaits en J/mol.K et (V) représente le volume molaire du gaz en m<sup>3</sup>. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée « *De la continuité des états liquides et gazeux* ». Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (2.2)$$

Pour un corps pur donné, les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \text{ et } b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.3)$$

Avec

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \text{ et } \Omega_b = \frac{1}{8}$$

L'équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur  $i$  : la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre  $b$  (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre  $a$ . Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression données, elle est du troisième degré en volume.

Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Ainsi, les pressions de vapeur saturante des corps purs sont généralement mal estimées et le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyées sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation « équations d'état cubiques ». La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la

température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ) du corps pur  $i$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (2.4)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.5)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 ; \quad \Omega_b \approx 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

L'équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multiconstituants ne sont pas toujours satisfaisants.

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction  $a(T)$ . Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction  $a(T)$  tout en conservant le covolume.

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (2.6)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \quad (\text{inchangé}) \quad \text{et} \quad m_i = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2$$

Le paramètre  $m$ , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique ( $\omega_i$ ) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre ( $\omega_i$  et  $P_{c,i}$ ) aux deux premiers ( $T_{c,i}$ ) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ( $T_{c,i}$ ;  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$ ) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité



des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé). Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK) est actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction  $a(T)$  est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v + b_i)} \quad (2.7)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \text{ et } b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.8)$$

$$\Omega_a = 0,4572355 \mathfrak{D} ; \quad \Omega_b = 0,077796073 \mathfrak{C}$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (2.9)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression 2.9 concernant le calcul du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est

inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression 2.9 devient donc :

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i &= 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i &= 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

L'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multiconstituants complexes. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PRO/II, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de PR78. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur ( $T_c$  et  $P_c$ ) et de son facteur acentrique ( $\omega$ ).

Après les travaux de Soave et de Peng et Robinson, le développement des équations d'état cubiques a suivi trois grandes voies.

La première consiste à modifier à nouveau la fonction  $a(T)$  du terme d'attraction des équations SRK et PR78, notamment pour une meilleure représentation des composés polaires.

La deuxième grande voie consiste à modifier le dénominateur du terme d'attraction de l'équation d'état. Il s'agit en fait d'ajouter aux termes  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état un troisième terme  $c_i$  et donc de complexifier le terme d'attraction. Durant les 25 dernières années, de nombreuses équations de ce type ont été proposées. On peut citer, à titre d'exemple, l'équation de Patel et Teja, généralisée par Valderrama (2003) et connue sous le nom d'équation PTV dans laquelle  $c_i$  est une fonction du facteur de compressibilité critique du corps pur considéré.

La troisième voie, part du constat que les volumes molaires calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales et que, pour un composé donné et une équation d'état, l'erreur commise est plus ou moins constante en fonction de la température. D'où l'idée de mettre au point une équation cubique corrigée.

Pénélox et al. (1982) développèrent l'idée de corriger les équations d'état cubiques en leur faisant subir une translation parallèle à l'axe des volumes, permettant ainsi une amélioration de la prédiction des volumes sans modifier les conditions d'équilibre liquide – vapeur (ELV). La méthode consiste à utiliser un volume translaté également appelé pseudo volume où  $c$ 'est un facteur de correction volumique dépendant du constituant étudié.

Cette méthode de translation de volume est donc recommandée dans le calcul des propriétés volumiques des mélanges d'hydrocarbures. D'autres travaux ont été réalisés sur le

concept des équations translitées pour la modélisation de phases solides ou de mélanges dont l'un des constituants est supercritique.

Dans le cas des équations d'état cubiques, les règles de mélanges usuelles sont les suivantes lorsque la composition est définie en fractions molaires  $x_i$  :

En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre  $b$  et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction  $a$  comme suit :

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (2.11)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (2.12)$$

$$\text{avec } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2} \quad \text{avec } k_{ij} = k_{ji} \quad (2.13)$$

Les termes  $k_{ij}$  sont des termes correctifs appelés coefficients d'interaction, caractéristiques du binaire  $ij$  considéré. L'introduction de ce terme est nécessaire lorsque les constituants  $i$  et  $j$  sont formés par des molécules très dissemblables, soit par leur volume molaire, soit par leur nature chimique.

### 2.1.2. Loi des états correspondants

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

$$f(\text{Tr}, \text{Pr}, \text{Vr}) = 0 \quad (2.14)$$

Les termes  $\text{Tr}$ ,  $\text{Pr}$  et  $\text{Vr}$  représentent respectivement la température, pression et volume réduits. Sur la base de cette loi, de nombreuses corrélations ont été développées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et volumétriques des corps purs et des mélanges de corps purs.

La première application de la loi des états correspondants consiste dans la corrélation des données P-V-T, en exprimant le facteur de compressibilité  $Z$  comme fonction des paramètres réduits  $\text{Pr}$  et  $\text{Tr}$ . Cette corrélation a été traduite sous forme de diagrammes généralisés.

Cependant, il a été démontré que cette loi à deux paramètres ne s'applique que pour les molécules non polaires; c'est le cas par exemple des molécules sphériques telles que le méthane, l'azote, l'argon, etc. C'est ainsi, qu'il a été proposé d'introduire un troisième paramètre pour représenter l'ensemble des fluides, en plus de la pression et de la température

réduite. Parmi les corrélations à 3 paramètres, les plus connues sont celles utilisant, soit le facteur de compressibilité critique, soit le facteur acentrique comme troisième paramètre.

### 2.1.2.1. Corrélations fondées sur le facteur de compressibilité critique

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = P_c V_c / (R T_c) \quad (2.15)$$

Le choix de ce facteur comme troisième paramètre pour développer des corrélations des états correspondants, repose sur l'examen des divergences entre le comportement des fluides réels et la loi des états correspondants à deux paramètres. En effet, cette dernière prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps, soit  $Z_c = Z(1,1) = 0.27$ . Or, il n'en est rien, puisque celui-ci varie de 0.232 pour l'eau à 0.3 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.27.

L'application de cette loi à 3 paramètres aux données P-V-T des fluides réels implique l'existence d'une fonction unique  $Z=f(T_r, P_r, Z_c)$  pour représenter chaque classe de composés ayant même facteur de compressibilité critique. Lydersen Greenkom et Hougen (1955) ont développé des tables donnant les valeurs de Z en fonction de  $P_r$  et  $T_r$  pour différentes valeurs de  $Z_c$ .

### 2.1.2.2. Corrélations fondées sur le facteur acentrique

Le second paramètre utilisé dans la nouvelle formulation de la loi des états correspondants est le facteur acentrique  $\omega$ , défini par Pitzer (1955) pour exprimer la non sphéricité des molécules :

$$\omega = -\log Pr^S - 1 \quad \text{à } T_r = 0,7 \quad (2.16)$$

avec :

$Pr^S$  est la pression de saturation réduite et  $T_r$  la température réduite

Appliquée au facteur de compressibilité Z, la loi des états correspondants exprime Z comme une fonction linéaire du facteur acentrique:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (2.17)$$

$Z^{(0)}$  est un terme relatif au fluide simple obéissant à la loi des états correspondants à deux paramètres et  $Z^{(1)}$  un terme correctif tenant compte des déviations par rapport à cette dernière loi, dues à la forme et à la dimension des molécules.

Les applications fructueuses de cette loi aux propriétés P-V-T des fluides réels a encouragé le développement de corrélations similaires pour d'autres propriétés qui dépendent des forces intermoléculaires. Ainsi, Curl et Pitzer (1958) ont développé des corrélations sous la forme :

$$L = L^{(0)} + \omega L^{(1)} \quad (2.18)$$

L est une propriété thermodynamique donnée, tels que l'enthalpie résiduelle et l'entropie résiduelle ou encore le coefficient de fugacité.

$L^{(0)}$  sur la base de cette corrélation, Lee et Kesler (1975) ont traduit les valeurs des termes et  $L^{(1)}$  sous forme tabulée et sous forme graphique pour différentes valeurs de la température et pression réduites. Ces tables et diagrammes de maniement aisé, concernent différentes propriétés.

Ces auteurs ont proposé une nouvelle formulation de l'équation de Pitzer qui consiste à calculer la valeur L d'une propriété thermodynamique exprimée en fonction des coordonnées réduites, pour un fluide dont le facteur acentrique est  $\omega$ , à partir des valeurs respectives  $L^{(0)}$  et  $L^{(1)}$  de cette propriété pour un fluide simple tel que  $\omega = 0$  et pour un fluide de référence (n-octane) tel que  $\omega = \omega(r)$  en posant:

$$L = L^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (L^{(r)} - L^{(0)}) \quad (2.19)$$

Dans le cas du facteur de compressibilité Z, l'équation précédente prend la forme suivante :

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (2.20)$$

Les termes  $Z^{(0)}$  et  $Z^{(1)}$  s'expriment en fonction des coordonnées réduites en choisissant une équation d'état.

Concernant l'application des corrélations des états correspondants aux mélanges, il est recommandé de substituer aux propriétés critiques des corps purs, les paramètres dits pseudocritiques. Ces derniers peuvent être obtenus en utilisant la règle de pondération de Kay (1936) comme suit :

$$T_{C,m} = \sum x_I T_{C,I} \quad (2.21)$$

$$P_{C,m} = \sum x_I P_{C,I} \quad (2.22)$$

où  $x_I$  est la fraction molaire du constituant I dans le mélange.

Pour le facteur acentrique, une règle de mélange linéaire est également recommandée.

### 2.1.3. Méthodes de contribution de groupes

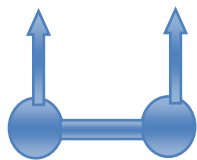
Le concept de contribution de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires.

S'il est illusoire de penser que nous pouvons recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.

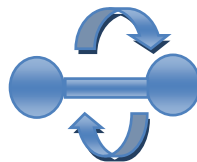
Les bases fondamentales de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découlent de l'approche statistique de l'état liquide par l'intermédiaire des fonctions de partition.

La thermodynamique statistique montre, en effet, qu'il est possible de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir de la structure moléculaire, une fois l'expression de la fonction de partition bien définie.

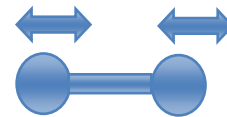
Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques  $\epsilon_i$  des molécules dus aux mouvements d'ensemble de celles-ci telles que la translation et la rotation rigide, et des mouvements relatifs des diverses parties de l'édifice moléculaire, tels que la rotation interne et les vibrations des liaisons interatomiques.



**Translation**



**Rotation**



**Vibration**

La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \epsilon_i . \quad (2.23)$$

où  $n_i$  représente le nombre de molécules occupant le niveau  $\epsilon_i$ .

En utilisant la relation de proportionnalité entre  $n_i$  et la constante de Boltzmann et en posant :

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.24)$$

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

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (2.25)$$

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

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} . \quad (2.26)$$

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

Cette relation entre les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partition montre bien la relation qui existe entre les propriétés et la structure moléculaire.

En se basant sur ce principe, de nombreuses corrélations ont été proposées par des chercheurs et ont concernées différentes propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et les propriétés critiques.

### 2.1.3.1. Principe de base

Les méthodes de contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents, sont des méthodes basées, pour calculer les propriétés, sur l'addition de groupes constituant la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés.

En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composé qui est égale à la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés, physiques, thermodynamiques, transports, optiques, électriques, et toxiques sont affectées plus ou moins par leurs constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est à dire, des propriétés presque additives tout en dépendant du choix des constituants. (Rebas,O, 2016).

En effet, le choix de constituants (groupes, atomes, liaison,...etc.) a une grande influence sur la technique d'estimation. Donc une telle méthode de contribution des atomes/liaisons/groupes est dite satisfaisante si la plupart des valeurs numériques des données expérimentales peuvent être reconstituées par la sommation des valeurs de contributions de cette méthode. De cela les méthodes basées sur l'addition de contributions des liaisons sont dites satisfaisantes si la majorité des valeurs numériques de propriétés peut être obtenue par la sommation de contributions des liaisons individuelles.

En principe, toutes les liaisons ont les mêmes contributions, mais il y a des méthodes qui classent les liaisons selon les différents types de contribution. Comme exemple on peut citer la contribution d'une liaison singulière, d'une double liaison, d'une triple liaison et d'une liaison aromatique. Beaucoup plus, les liaisons peuvent être spécifiées selon le type des atomes de carbones (carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La distinction entre les différents types des liaisons, peut être déterminée à travers quelques variables de la structure moléculaire. Les variables sont déterminées elles même par la structure moléculaire. A titre d'exemple on considère l'indice de connectivité qui représente le schéma d'addition des liaisons.

Cet indice est défini, en premier lieu, par la classification de toutes les liaisons (C-C) dans les hydrocarbures suivant le type (m, n) ensuite de donner des poids pour chaque contribution de liaison. Il en résulte dix possibilités de types des liaisons qui sont : (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4), (4, 4). La molécule est représentée donc par un nombre unique à savoir l'indice de connectivité. Les deux éléments, à savoir l'indice de connectivité et la somme de contributions des liaisons, ont été utilisés dans la corrélation des propriétés physiques.

En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires.

Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse, telles que les enthalpies de formation ( $\Delta_f H^{\circ}_g$ ), les capacités calorifiques ( $C_{P,g}$ ) et les entropies ( $S^{\circ}_g$ ).



### 2.1.3.2. Hiérarchie des groupes

Benson et Buss ont montré, en 1958, qu'il était possible d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

#### **a- Groupe d'ordre 0 : Contribution atomique**

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié. Tout élément appartenant au tableau de Mendeleïev peut donc être un groupe d'ordre 0.

La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme étant une somme de contributions atomiques.

#### **b- Groupe d'ordre 1 : Contribution des liaisons entre atomes**

La molécule est, dans ce cas, découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quelque soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans une molécule, le groupe  $-CH_3$  est lié au groupe  $-CH_2-$ , sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe  $-OH$ . Les interactions à longue distance n'influent donc aucunement dans ce cas.

Alliant une relative simplicité à une précision satisfaisante (de l'ordre de 40 à 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le calcul des enthalpies de formation [précision acceptable pour un certain nombre de composés dont l'enthalpie de formation est grande en valeur absolue]), les méthodes utilisant les contributions de groupes de premier ordre sont assez souvent employées. Cependant, il est indispensable de souligner que certaines de ces méthodes ne sont pas fiables. En effet, l'estimation des températures normales d'ébullition (grandeurs indispensables dans les procédés de séparation) a souvent été remise en cause (Horvath). De plus, l'évaluation de la température critique des composés par ces méthodes requiert la détermination expérimentale des températures normales d'ébullition. Or, celles-ci ne sont pas toujours disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, la représentation des structures moléculaires par des groupes d'ordre 1 est, dans certains cas, tellement simplifiée (de par la définition même des groupes) que les isomères ne peuvent être distingués.

Afin de pallier aux différents inconvénients présentés par ces techniques, Fedors a proposé une méthode d'estimation de la température critique exclusivement basée sur la structure moléculaire des composés. Malgré sa précision peu satisfaisante, cette technique a souvent été recommandée en raison de son caractère purement prédictif (Daubert et Danner). Quant à Jalowka et Daubert ainsi que Daubert et Bartakovits, ils ont employé une méthode de contribution de groupes d'un ordre supérieur, s'inspirant de la technique mise en œuvre par Benson *et al.* qui a introduit la notion de groupements fonctionnels.

### **c- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels**

Un groupe est constitué d'un atome central de valence strictement supérieure à 1, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante :



où X représente l'atome central auquel sont liés  $i$  atome(s) A,  $j$  atome(s) B,  $k$  atome(s) C et  $l$  atome(s) D. On peut prendre pour exemple l'atome de carbone, C. Si ce dernier est un atome central, il peut former plusieurs groupes, tels que  $C-(C)(H)_3$ ,  $C-(C_B)(H)_3$ ,  $C-(CO)(H)_3$ ,  $C-(N)(H)_3$ .

Dans les méthodes de contribution de groupes de deuxième ordre, l'environnement complet de chaque atome central est pris en compte, contrairement aux techniques utilisant des groupes de premier ordre.

Ce type de contribution permet d'obtenir des résultats d'une précision tout à fait satisfaisante pour les calculs de grandeurs thermochimiques (de l'ordre de  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Afin d'illustrer les différents découpages évoqués plus haut, prenons l'exemple d'une molécule "simple", la molécule de butane :



**butane**

Le tableau ci-dessous décrit le découpage à effectuer dans le cas de l'emploi d'une méthode de contribution de groupes d'ordre 0, 1 ou 2.

**Tableau 2.1.** Découpage de la molécule de butane en groupes d'ordre 0, en groupes d'ordre 1 et en groupes d'ordre 2

Méthode	Groupe	Nombre de groupe
Méthode d'ordre 0	C	4
	H	10
Méthode d'ordre 1	-CH <sub>3</sub>	2
	-CH <sub>2</sub> -	2
Méthode d'ordre 2	C-(C)(H) <sub>3</sub>	2
	C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	2

### 2.1.3.3. Application aux corps purs

Les méthodes de contributions de groupes ont pour but l'estimation de certaines propriétés des corps purs telles que la température critique, la pression critique, le facteur acentrique ou encore le volume molaire critique. En effet, ces données sont essentielles en vue de l'utilisation de modèles tels que la loi des états correspondants ou les équations d'état. Des données expérimentales n'étant pas toujours disponibles, il est nécessaire de pouvoir estimer ces propriétés pour de nombreux composés. Les premières méthodes d'estimation sont nées, voici une cinquantaine d'années, de la constatation que les propriétés des corps purs d'une série homologue (n-alcanes par exemple) évoluent de manière régulière avec longueur de la chaîne. Cela conduit à fractionner la valeur de cette propriété et à attribuer les fractions aux groupes du corps pur considéré. (Rebas,O, 2016)

D'une manière générale, la contribution d'un groupe (à une propriété spécifique) est obtenue par un ajustement des données expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mesures expérimentales faites sur les molécules contenant le groupe en question. La construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes.

Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité. Les méthodes récentes présentent souvent plusieurs niveaux de contributions.

Ces corrections, pour importantes qu'elles soient, entraînent une complexification de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus cette méthode est fiable. Mais la multiplication des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

Il existe un grand nombre de méthodes de contributions de groupes permettant l'estimation des propriétés critiques des corps purs. Il est très difficile d'établir des recommandations d'utilisation car nombre de ces méthodes peuvent donner des résultats très intéressants pour une classe de composés tandis que des résultats beaucoup moins fiables seront obtenus pour d'autres familles de composés. Certaines méthodes sont recommandées pour la prédiction de l'une des propriétés mais déconseillées pour les autres propriétés. Dans le cadre de cette étude, lorsque nous traitons un mélange dans lequel les propriétés critiques de l'un des constituants n'ont pas été mesurées expérimentalement, nous avons principalement recours à la méthode développée par Constantinou et Gani (1994,1995) ou encore à celle d'Avauillée et al (1997).

S'il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans l'industrie chimique et pétrochimique, le nombre de mélanges possibles est évidemment encore plus élevé. D'où l'idée d'appliquer le raisonnement précédemment décrit pour les corps purs aux mélanges.

#### **2.1.3.4. Application aux mélanges**

Le mélange n'est donc plus tout à fait considéré comme un mélange de produits mais plutôt comme un mélange de groupes fonctionnels. Des centaines de milliers de systèmes multiconstituants peuvent être constitués de « seulement » une cinquantaine de groupes fonctionnels. Le but de cette approche est à nouveau de faciliter l'estimation de certaines propriétés des mélanges en l'absence de données expérimentales.

Les auteurs postulent que les interactions moléculaires sont les résultantes d'interactions existant entre les groupements présents au sein du mélange.

La plupart des méthodes de contributions de groupes applicables aux mélanges ont pour but la prédiction de diverses grandeurs d'excès et particulièrement de l'énergie de Gibbs d'excès et donc des coefficients d'activité.

Les deux principales méthodes, ASOG et UNIFAC, ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal. Ces hypothèses postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant  $i$  dans un mélange est égale à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes.

En ce qui concerne la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups), la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory-Huggins tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson (1962). Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur. Un nombre important de ces paramètres ont été reportés par Derr et Deal (1969), Kojima et Tochigi (1979) et Tochigi et al.(1981).

Quant à la méthode UNIFAC (Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients), proposé en 1975 par Fredenslund et al. (1975 et 1977), elle suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression du terme combinatoire et du terme résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de la méthode ASOG. UNIFAC est certainement la méthode la plus utilisée et la matrice des paramètres d'interaction de groupes, déterminés par corrélation de données expérimentales, a régulièrement été étendue. Plusieurs modèles de calcul d'équilibre liquide – vapeur, par une approche combinée, utilisent la méthode UNIFAC pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide. C'est notamment le cas du modèle PSRK déjà mentionné plus haut. Toujours concernant les mélanges, Pénéloux et al. (1989 et 1991) ont établi une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire pour une équation d'état de type Peng et Robinson modifiée. Ces travaux, d'une grande importance, ont permis pour la première fois d'obtenir une expression théorique du coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) (Rebas,O, 2016).

## *CHAPITRE 3*

---

*LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES  
HYDROCARBURES PURS,  
MÉLANGES ET FRACTIONS PÉTROLIÈRES*

## LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES HYDROCARBURES PURS, MÉLANGES ET FRACTIONS PÉTROLIÈRES

### 3.1. Définition

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour élever sa température de un degré est appelée capacité calorifique, nous verrons que cette capacité calorifique varie avec la transformation envisagée et avec la température. Ramenée à l'unité de masse du système, elle est exprimée en cal/g. mol. K ou Btu/lb. °F.

D'une manière générale, on définit la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_v$ .

$$C_p = \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (3.1)$$

$$C_v = \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v \quad (3.2)$$

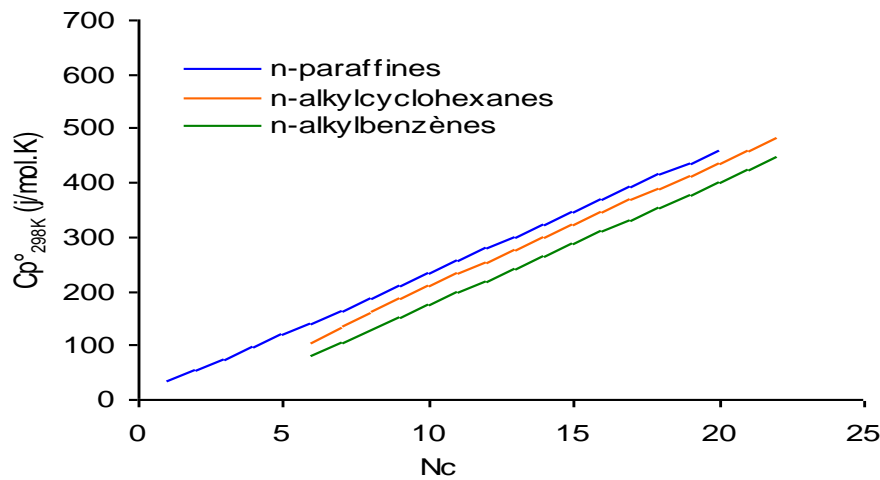
**H** est l'enthalpie

**U** est l'énergie interne

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

Une augmentation de pression implique une augmentation de la chaleur spécifique, particulièrement près du domaine critique, de même une augmentation de température implique une augmentation de la chaleur spécifique des liquides et des vapeurs.

La chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  est la propriété la plus adaptée aux différents calculs thermodynamiques et donc fréquemment utilisée notamment à la température standard de **298 K**. Les valeurs de référence de cette propriété ont été tabulées dans différentes banques de données et table thermodynamiques. Il est à noter que le sens de variation de la  $C_p$  est croissant en allant des aromatiques aux paraffines.



**Figure 3.1.** Variations de la chaleur spécifique standard des hydrocarbures avec le nombre d'atomes de carbone

La connaissance des valeurs et des sens de variation de la chaleur spécifique comme propriété est importante et sert généralement à :

- Etablir le bilan énergétique dans l'étude des procédés ou des réactions ;
- Propriété importante vis-à-vis du type de pétrole étudié ;
- La chaleur spécifique sert à calculer la valeur moyenne de la chaleur spécifique d'un mélange simple ou complexe ou d'une fraction pétrolière.

La chaleur spécifique varie globalement avec la variation de la température et cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (3.3)$$

Les valeurs de  $A, B, C, D$  sont propres à chaque composé et sont préalablement tabulées.

## 3.2. Mesures expérimentales

### 3.2.1. Calorimétrie : Méthode des mélanges

Dans cette méthode couramment utilisée, la chaleur  $Q$  à mesurer est apportée ou empruntée par l'échantillon A à la masse  $m_b$  donnée du corps calorimétrique B. En négligeant les pertes thermiques,

$$\Delta H_a + \Delta H_b = 0 \text{ avec } \Delta H_a = m_a C_{p_a} (T_f - T_a) \quad (3.4)$$

avec  $m_b$  est la masse de A,  $C_{p_a}$  sa capacité thermique massique,  $T_a$  sa température initiale et  $T_f$  la température finale d'équilibre. Une partie de l'échange thermique sert à porter



la température du calorimètre et de ses instruments (thermomètre, agitateur...) de sa valeur initiale  $T_b$  à  $T_f$ . Ainsi :

$$\Delta H_b = (m_b C_{p_b} + C_e)(T_f - T_b) \quad (3.5)$$

$C_{p_b}$  Étant la capacité thermique massique de B et  $C_e$  la capacité thermique du calorimètre et de ses instruments. Il en résulte que :

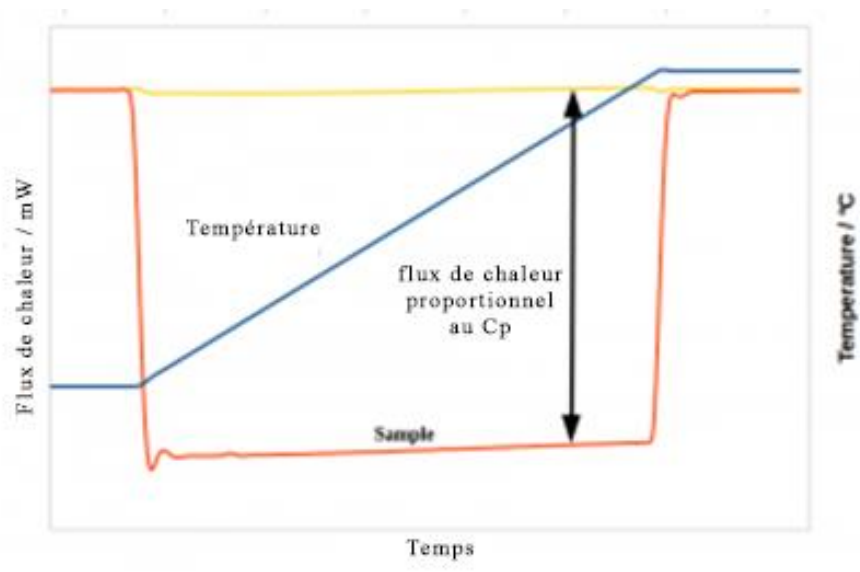
$$m_a C_{p_a} (T_f - T_a) + (m_b C_{p_b} + C_e)(T_f - T_b) = 0 \quad (3.6)$$

D'où la capacité thermique massique de A,

$$C_{p_a} = \frac{C_{p_b} m_b + C_e}{m_a} \left( \frac{T_f - T_b}{T_a - T_f} \right) \quad (3.7)$$

### 3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC Differential Scanning Calorimetry)

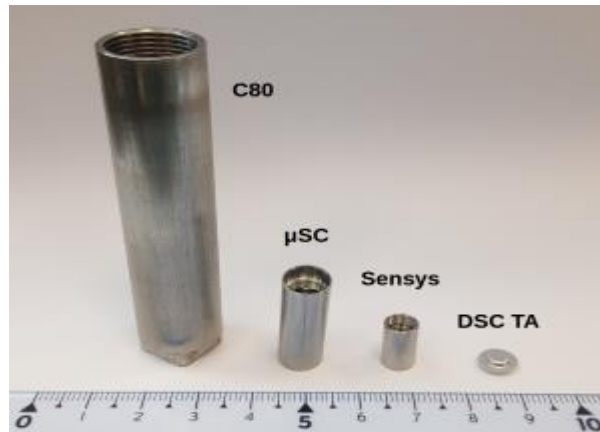
L'échantillon est placé dans une cellule de calorimétrie. Il subit une variation de température contrôlée, et la chaleur nécessaire à cette variation de température est mesurée précisément. L'appareil est étalonné en réalisant une mesure dans les mêmes conditions avec un fluide de capacité calorifique connue. La mesure peut être réalisée par paliers ou sur une rampe de température continue (**Figure 3.2.**) (Kousksou, T et al. 2006).



**Figure 3.2.** La chaleur spécifique d'un échantillon par la DSC

Pour les solides, les cellules utilisées sont souvent des cellules dites « batch » en acier inoxydable (voir **Figure 3.3.**), qui sont fermées pendant la mesure. Pour ces mesures, le solide doit être stable thermiquement tout au long de l'expérience et ne doit pas perdre de masse durant l'élévation de température (déshydratation, etc.). En effet, tout effet énergétique

viendrait perturber la mesure en s'additionnant au flux thermique mesuré. (Kousksou, T et al. 2006).



**Figure 3.3.** Les cellules utilisées pour la mesure DSC

Pour les liquides, celui-ci ne doit pas s'évaporer sous l'effet de la température. Pour cela, des cellules spécifiques ont été développées qui ne présentent aucune interface entre le liquide étudié et une éventuelle phase gazeuse. Aucune évaporation n'existe tant que la température du liquide reste suffisamment éloignée de la température d'ébullition. Sinon, des bulles peuvent apparaître et la mesure devient alors impossible. Si nécessaire, ces cellules permettent de travailler sous pression. Ainsi, l'ébullition du liquide peut être évitée sans pour autant modifier de manière importante la chaleur spécifique. Ces cellules permettent de mesurer les chaleurs spécifiques volumiques. Elles sont généralement couplées à des mesures de masses volumiques.

### 3.3. Corrélations

De nombreuses équations et méthodes graphiques ont été proposées pour l'estimation de la chaleur spécifique des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières, permettant ainsi d'éviter l'expérience qui n'est pas toujours disponible ou alors nécessitant beaucoup de temps. Ces méthodes permettent en général d'approcher cette grandeur rapidement et avec une assez bonne précision. Nous citerons dans ce chapitre quelques-unes de ces méthodes.

3.3.1. CAS DES CORPS PURS

3.3.1.1. Méthode Joback (1987)

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

$$C_p = \left( \sum_j n_j \cdot \Delta a - 37.93 \right) + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta b + 0.21 \right) T + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta c - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta d + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (3.8)$$

C<sub>p</sub> : chaleur spécifique (J/mol.K) ;

n<sub>j</sub> : nombre de groupements de type j ;

Δ : Contribution de groupes ;

T : température en Kelvin.

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

**Tableau 3.1.** Les différentes contributions de groupes de la corrélation de Joback

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

### 3.3.1.2. Corrélation de Skander-Chitour (2004)

Une corrélation établie par Skander et Chitour (2004) en fonction des contributions de groupes est la suivante :

$$C_p = a + b \sum n_i \cdot \Delta C_{p_i} \quad (3.9)$$

$\Delta C_{p_i}$  : la valeur de la contribution du groupe i ;

$n_i$  : représentent le nombre groupement i ;

a et b sont des constantes évaluées par la régression multilinéaire.

**Tableau 3.2.** Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées pour la prédiction des chaleurs spécifiques

	$C_p^{\circ 298K}$
<b>Paramètres</b>	
a	2.05738E+01
b	5.15200E+00
<b>Contributions</b>	
-CH <sub>3</sub>	2.92994E+00
-CH <sub>2</sub> -	4.42889E+00
-CH<	6.22361E+00
>C<	8.12510E+00
=CH <sub>2</sub>	2.31922E+00
=CH-	3.03003E+00
=C<	5.03848E+00
=C=	3.19435E+00
≡CH	2.12226E+00
≡C-	2.53141E+00
<b>Termes correctifs tenant compte des effets de proximité des groupements -CH<sub>3</sub></b>	
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-9.23274E-01
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-3.93574E-01
C(CH <sub>3</sub> )	-7.18635E-02
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )	-1.15680E-01
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.56817E-02
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.10485E-02
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.57302E-01
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.50234E-01
<b>Termes correctifs tenant compte des types de positions</b>	
cis	-1.80366E-01
trans	1.01750E+00
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du cycle</b>	
Cycle à 3 atomes de carbone	-6.50721E+00
Cycle à 4 atomes de carbone	-7.15733E+00
Cycle à 5 atomes de carbone	-7.24231E+00
Cycle à 6 atomes de carbone	-8.84881E+00
Cycle à 7 atomes de carbone	-9.37176E+00
Cycle à 8 atomes de carbone	-1.10491E+01

**Tableau 3.3.** Paramètres des corrélations de contribution de groupes proposées pour la prédiction des chaleurs spécifiques (suite)

	$C_p^{\circ}_{298K}$
<b>Termes correctifs tenant compte des effets du noyau aromatique</b>	
Noyau aromatique	-6.54817E+00
Substitution ortho	3.05771E-01
Substitution méta	-6.07989E-01
Substitution para	-7.21164E-01
Substitution 1-2-3	6.27126E-01
Substitution 1-2-4	-1.36979E-01
Substitution 1-3-5	-1.08950E+00
Substitution 1-2-5	-1.29063E-01
Substitution 1-2-6	8.55515E-01
Substitution 1-3-4	-2.32982E-01
Substitution 1-2-4-5	6.44205E-01
Substitution 1-2-3-4	1.15476E+00
Substitution 1-2-3-5	4.63807E-01
Substitution 1-2-3-4-5	1.60815E+00

### 3.3.2. CAS DES MÉLANGES DE CORPS PURS

La détermination de la chaleur spécifique ne pose pas de problème pour un mélange de corps purs, car c'est une propriété additive, il est donc possible d'écrire :

$$C_{p\ m} = \frac{\sum C_{p\ i} X_i}{\sum X_i} \quad (3.10)$$

$C_{pm}$ : la chaleur spécifique du mélange ;

$C_{pi}$  : la chaleur spécifique ;

$X_i$  : fraction molaire du constituant i.

### 3.3.3. CAS DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

En déterminant la composition de la fraction pétrolière en paraffines, naphtènes, aromatiques, nous pouvons calculer la chaleur spécifique de la fraction pétrolière en utilisant l'additivité des propriétés des fractions

$$C_p = C_{pP} * X_P + C_{pN} * X_N + C_{pA} * X_A \quad (3.11)$$

$C_{pP}$ ,  $C_{pN}$  et  $C_{pA}$  chaleurs spécifiques des hydrocarbures de type paraffines, naphtènes et aromatiques.

### 3.3.3.1. Equation de Fallon et Watson (1973)

Fallon et Watson ont établi une équation empirique pour déterminer la chaleur spécifique des hydrocarbures liquides et des fractions pétrolières.

$$C_p = (0,0450.K - 0,233) + (0,440 + 0,01777.K) 10^{-3} \cdot T - 0,1530 10^{-6} \cdot T^2 \quad (3.12)$$

K étant le facteur de caractérisation Kuop. T est la température exprimée en °F. Cette équation est valable dans le domaine de 0 à 1400°F.

### 3.3.3.2. Corrélation de l'API PR 44 pour des fractions pétrolières à l'état liquide

L'API PR. 44 propose une corrélation pour les fractions pétrolières à l'état liquide selon la valeur de la température réduite.

✚ **Pour  $Tr < 0,85$**

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3.13)$$

$C_p$  en Btu/lb. °F

Avec :

$$A = -1,17126 + (0,023722 + 0,024907 \cdot SpGr) \cdot K + (1,14982 - 0,046535 \cdot K) / SpGr \quad (3.14)$$

$$B = (10^{-4}) \cdot (1,0 + 0,82463 \cdot K) \cdot (1,12172 - 0,27634 / SpGr) \quad (3.15)$$

$$C = (10^{-8}) \cdot (1,0 + 0,82463 \cdot K) \cdot (2,9027 - 0,70958 / SpGr) \quad (3.16)$$

Tr : Température réduite ( $T/T_{PC}$ ) ;

T : Température en °R ;

$T_{pc}$  : Température pseudo critique en °R ;

K : Facteur de caractérisation Kuop ;

SpGr : Specific Gravity à 60°F/60°F.

✚ **Pour  $Tr > 0,85$**

$$C_p = D + E \cdot T + F \cdot T^2 - (R/M) [(C_p^o - C_p) / R] \quad (3.17)$$

$$D = -0,35644 + 0,02972 \cdot K + G \cdot (0,29502 - 0,24846 / SpGr) \quad (3.18)$$

$$E = (-10^{-4}) \cdot [2,9247 - (1,5524 - 0,05543 \cdot K) \cdot K + G \cdot (6,0283 - 5,0694 / SpGr)]$$

$$F = (10^{-7}) \cdot (1,6946 + 0,0884 \cdot G) \quad (3.19)$$

$$G = [ \{ (12,8/K) - 1,0 \} \{ 1,0 - (10,0 / K) \} \{ SpGr - 0,7 \} (10^{-4}) ]^2 \quad (3.20)$$

G est donné par l'équation (3.20) pour  $10 < K < 12,8$  et  $0,7 < SpGr < 0,885$ , sinon  $G=0$ .

R : la constante des gaz parfaits = 1,986 Btu/lb. Mol. °R ;

M : la masse moléculaire.

Avec

$$\left( \frac{\tilde{C}_p^0 - \tilde{C}_p}{R} \right) = -P_r (0.660 - 0.92\omega) T_r^{-2} + (0.831 + 3.0\omega) T_r^{-3} + (0.145 + 1.16\omega) T_r^{-4} + 0.526 T_r^{-9} \quad (3.21)$$

$C_p$  : chaleur spécifique à pression constante ;

$C_p^{\circ}_{298K}$  : chaleur spécifique standard à pression constante du gaz parfait ;

$P_r$  : pression réduite ;

$T_r$  : température réduite ;

$\omega$  : facteur acentrique.

### 3.3.3.3. Equation de Lee-Kesler

Lee-Kesler (1976) a proposé la corrélation suivante pour les fractions pétrolières liquides.

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + C.F.(A' + B'.T + C'.T^2) \quad (3.22)$$

$$A = -0,32646 + 0,02678 K;$$

$$B = -(1,3892 - 1,2122 K + 0,03803 K^2) 10^{(-4)};$$

$$C = -1,5393 10^{(-7)};$$

$$A' = -0,0084773 + 0,080809 SG;$$

$$B' = (2,1773 - 2,0826 SG) 10^{(-4)};$$

$$C' = - (0,78649 - 0,70423 SG) 10^{(-7)};$$

$$CF = [(12,8/K - 1).(10/K - 1) \times 100]^2.$$

SG : SpGr et K : Kuop

## *CHAPITRE 4*

---

*ÉTABLISSEMENT DE NOUVELLES  
CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE  
GROUPES POUR LA PRÉDICTION DE LA  
CHALEUR SPÉCIFIQUE EN FONCTION DE  
LA TEMPÉRATURE DES  
HYDROCARBURES PURS*



### *ÉTABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRÉLATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES POUR LA PRÉDICTION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES HYDROCARBURES PURS*

#### **4.1. Introduction**

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

Dans un tel contexte, nous nous proposons de remédier à ces insuffisances en établissant une nouvelle corrélation généralisée de contribution de groupes pour l'estimation de la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs.

#### **4.2. Méthodologie**

La démarche suivie pour l'élaboration de nouvelle corrélation a consisté tout d'abord en la collecte des valeurs de la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs puis, en l'identification des groupements structuraux et d'interactions présents dans les différentes molécules de la base de données. Une fois ces données disponibles, nous avons procédé à l'établissement des corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. La démarche suivie pour l'élaboration de la nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions est décrite ci-après :

##### **1<sup>ère</sup> Etape : Collecte des données**

Cette étape a consisté en la collecte des données de la chaleur spécifique en fonction de la température des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995), développée par The Institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et celle de la banque TRC (1994), développée par The Thermodynamic Research Center de l'université de Houston au Texas. Cette opération a permis de recueillir les valeurs de la chaleur spécifique en fonction de température pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques : n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

## 2<sup>ème</sup> Etape : Définition des groupements structuraux

A partir de la base de données établie, nous avons procédé au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions à la chaleur spécifique des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants, caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures **Tableau 4.1**.

**Tableau 4.1.** Différents groupements structuraux

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

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

## 3<sup>ème</sup> Etape : Définition des groupements principaux d'interactions

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

1. Ecrire la formule semi développée pour chaque famille des hydrocarbures étudiés.
2. Définir les termes principaux d'interactions, Les hydrocarbures sont caractérisés par leurs natures chimiques (à titre d'exemple, normale paraffine C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) et leurs groupements.
  - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH<sub>3</sub>- et -CH<sub>2</sub>-, dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]
  - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions A-B-B- et -B-B-B- ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
3. Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille.

Nous avons sélectionné dans le **Tableau 4.2** et **Tableau 4.3**, Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

**Tableau 4.2.** Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, oléfines et alcynes

Groupements principaux d'interactions			
n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	Alcynes
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>3</sub> ...-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C- -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C- CH <sub>3</sub> -CH-CH- CH <sub>3</sub> -C-CH- -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-C- -CH-CH <sub>2</sub> -C- -CH-CH-C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH= -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C= -CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH- CH <sub>3</sub> -CH=CH- CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C=CH-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡ CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH≡C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -C≡C-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡ -C≡C-CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> -CH-C≡ -C≡C-CH- CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -C≡ CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-

**Tableau 4.3.** Les différents groupements principaux d'interactions des naphènes et des aromatiques

		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Groupements principaux d'interactions	Naphtènes	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH-CH- -CH-CH-CH- -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C- -CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -C-CH- -CH <sub>2</sub> -CH-C- -CH-CH <sub>2</sub> -CH- -C-CH <sub>2</sub> -CH- -C-CH <sub>2</sub> -C-	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>2R</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>3R</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>c</sub> - -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>c</sub> - CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>c</sub> - CH <sub>3R</sub> -C <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub> - CH <sub>3R</sub> -C <sub>c</sub> -CH <sub>3R</sub>
	Aromatiques	=CH-CH=CH- =CH-CH=C- -CH=CH-C= -CH=C-CH= -C=CH-C= -C=C-CH= =C-C=CH- =C-C=C-	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2R</sub> -C-CH= -CH <sub>2R</sub> -C=CH- -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C= CH <sub>3R</sub> -C=CH- CH <sub>3R</sub> -C-CH= CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C= CH <sub>3R</sub> -C=C= -CH <sub>R</sub> -C-C=

R : ramification. C : cycle.

❖ **Exemple :** Les groupements structuraux et d'interactions de Propylcyclohexane

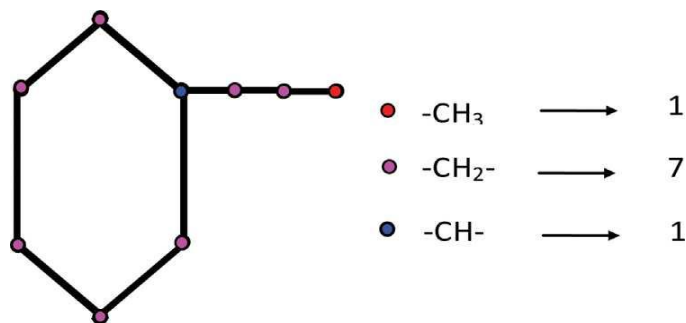


Figure 4.1. Groupements structuraux

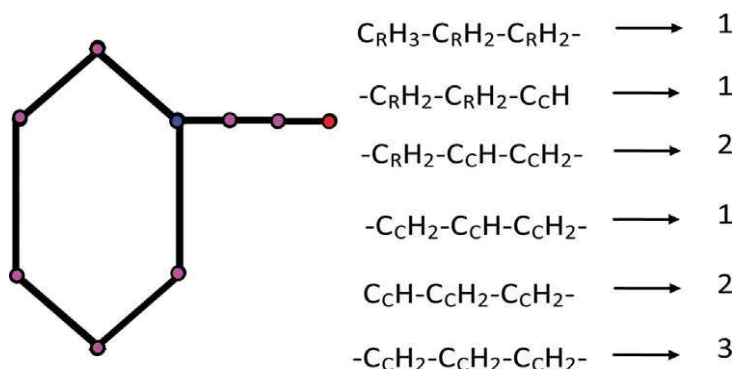


Figure 4.2. Groupements structuraux d'interactions

**4<sup>ème</sup> Etape : Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions**

Dans notre cas, pour établir notre corrélation, nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée  $F(\theta)$  reliant les paramètres de notre propriété  $\theta$  et les contributions  $\Delta\theta_i$  et  $\Delta\theta_j$  des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type  $i$  et  $j$  respectivement, tel que le montre l'équation (4) suivante :

$$F(\theta) = a + b \times \left( \sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right) + c \times \left( \sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right)^m + d \times \left( \sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right)^n \quad (4)$$

$F$  est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le **Tableau 4.4**. Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg.

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

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

**Tableau 4.4.** Différentes formes de l'équation F ( $\theta$ )

$\theta = b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.1)
$\text{Exp}(\theta/p) = b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.2)
$(1/\theta)^p = b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.3)
$(d^{20}/\theta) = b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.4)
$(T_{eb}/\theta) = b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.5)
$\theta = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.6)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.7)
$(1/\theta)^p = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.8)
$(d^{20}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.9)
$(T_{eb}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$	(4.10)
$\theta = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(4.11)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(4.12)
$(1/\theta)^p = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(4.13)
$(d^{20}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(4.14)
$(T_{eb}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m$	(4.15)
$\theta = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(4.16)
$\text{Exp}(\theta/p) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(4.17)
$(1/\theta)^p = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(4.18)
$(d^{20}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(4.19)
$(T_{eb}/\theta) = a + b^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d^*(\sum n_i \cdot \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$	(4.20)

### 5<sup>ème</sup> Etape : Sélection des nouvelles corrélations

Pour sélectionner les meilleures corrélations parmi les vingt testées, nous avons retenu les équations ayant fourni, relativement, les plus faibles écarts par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures.

### 6<sup>ème</sup> Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes

L'étude de la fiabilité de la corrélation proposée pour la prédiction de la chaleur spécifique a été menée en procédant à une comparaison entre la corrélation établie à des différentes températures et d'autres méthodes recommandées dans la littérature. Cette comparaison a été basée sur les déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les différentes méthodes par rapport aux données de référence et pour toutes les familles d'hydrocarbures étudiées.

## 4.3. Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions des hydrocarbures purs

La propriété étudiée dans le cadre de ce travail comme cité auparavant c'est la chaleur spécifique des hydrocarbures purs en fonction de la température (298,15 à 1000 K). Les valeurs de cette propriété ont été recueillies de la banque TRC puis analysées au moyen du logiciel de statistique « TableCurve » pour obtenir les valeurs des paramètres A, B, C de l'équation pour chaque hydrocarbure.

$$C_p = A + B * T + C * T^2 \quad (4.21)$$

Avec  $R^2 = 0,99$  ;

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

T : Température en Kelvin ;

A, B, C : paramètres de l'équation (4.21). Une fois les données des paramètres de la corrélation proposée disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons procédé à l'élaboration des corrélations de contribution de groupes avec interactions pour l'estimation des paramètres A, B, C de l'équation (4.21) en suivant la démarche citée précédemment.

**Le paramètre A**

L'analyse des données collectées est effectuées par la régression multilinéaire décrite précédemment, a permis de dresser le **Tableau 4.5** dont laquelle nous avons regroupé les déviations absolues moyennes enregistrées par rapport à la référence par les différentes formes d'équations de contributions de groupes avec interactions (CGAI).

**Tableau 4.5.** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations F(θ) pour l'estimation du paramètre A.

Famille	N-paraffines	I-paraffines	Oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb.	11	151	32	34	28	27	283
Intervalle	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub>	-
Eq 4.1	0,5	48,3	0,02	14,8	6,3	40,6	32,1
Eq 4.2	0,5	52,3	0,04	14,8	7,5	39,9	34,3
Eq 4.3	0,4	48,3	0,02	14,5	20,1	40,8	33,4
Eq 4.4	2,8	71,0	9,0	11,3	19,8	25,2	44,7
Eq 4.5	2,5	71,8	6,3	11,9	23,2	31,1	45,8
Eq 4.6	0,5	52,2	0,02	14,8	6,3	40,6	34,1
Eq 4.7	0,5	61,1	0,04	14,5	6,6	39,7	38,8
Eq 4.8	0,4	51,2	0,02	13,5	27,4	40,9	35,6
Eq 4.9	2,8	72,2	8,3	10,5	20,6	25,2	45,3
Eq 4.10	2,5	73,1	4,6	12,1	21,5	31,1	46,2
Eq 4.11*	-	-	-	-	-	-	-
Eq 4.12	0,5	76,8	0,1	11,3	6,5	80,0	50,6
Eq 4.13	0,4	62,2	0,04	15,0	40,9	40,8	42,9
Eq 4.14	0,4	69,6	31,1	11,8	15,3	48,1	48,2
Eq 4.15	0,5	71,2	14,4	11,8	21,1	51,7	48,1
Eq 4.16	0,4	81,8	12,7	16,9	25,4	42,3	53,7
Eq 4.17*	-	-	-	-	-	-	-
Eq 4.18	0,4	62,9	33,0	16,3	77,8	73,6	54,0
Eq 4.19	0,4	69,8	24,0	17,3	22,9	45,3	48,6
Eq 4.20	0,3	71,7	22,4	15,2	18,1	45,7	48,8

\*Il est à noter que les résultats des équations 4.11 et 4.17 n'ont pas été pris en considération du fait de la divergence de l'algorithme.

La sélection étant basée sur le minimum d'erreur, les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 4.1 a fourni relativement le plus faible écart moyen (32,1 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

$$A = b \times \left( \sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) \quad (4.22)$$

Les paramètres de la corrélation sélectionnée des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques pour le paramètre A sont présente dans les **Tableaux (4.6 et 4.7)** :

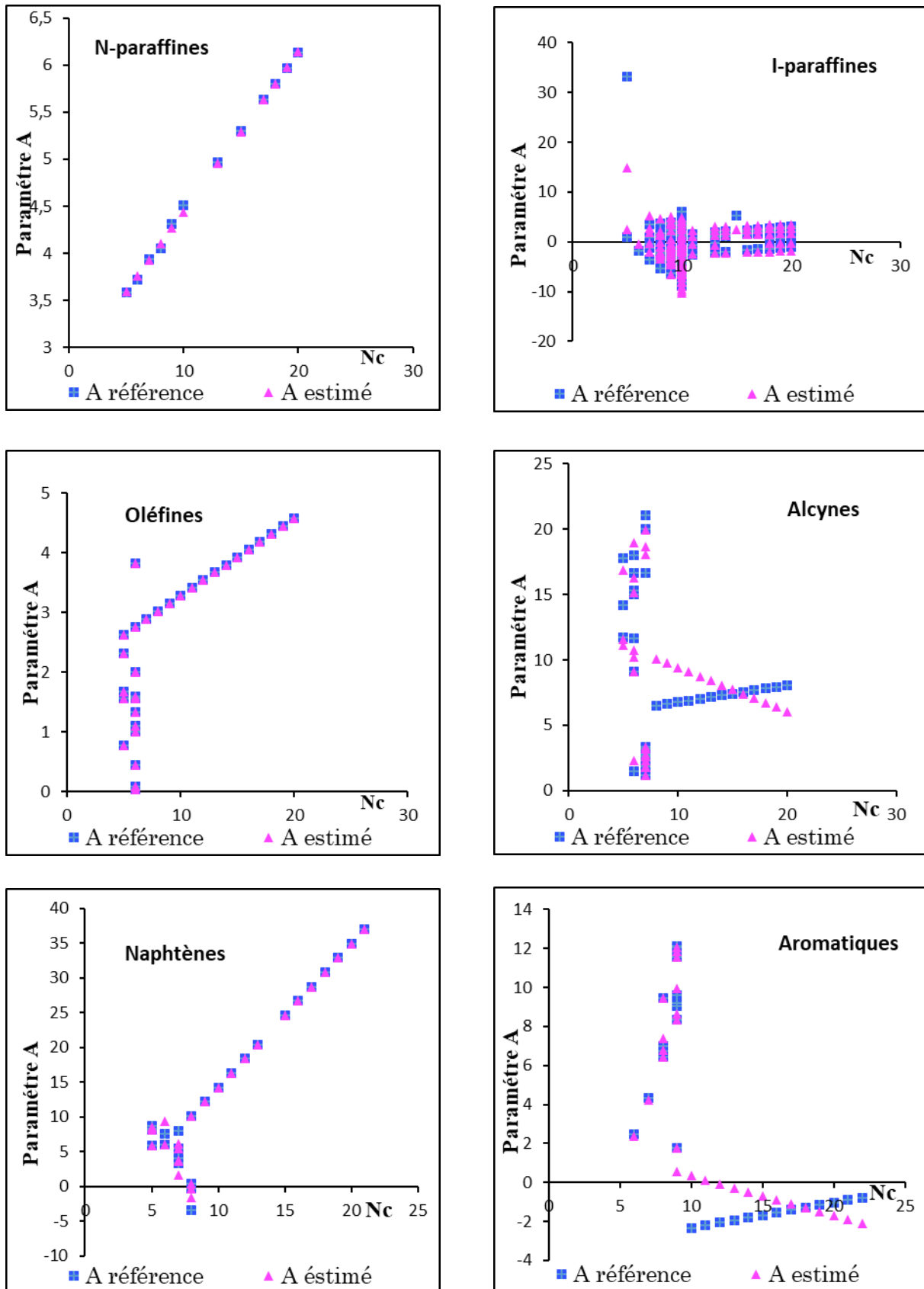
**Tableau 4.6.** Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le **paramètre A** des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes.

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



Tableau 4.7. Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre A des Naphtènes et Aromatiques.

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	b		Paramètres	b	
Groupements structuraux	-CH <sub>3</sub>	1,9886	Groupements structuraux	-CH <sub>3</sub>	0,8263
	-CH <sub>2</sub> -	0,2589		-CH <sub>2</sub> -	0,9052
	-CH<	1,3051		-CH<	0,8301
	>C<	-0,6075		=CH-	1,0715
	Cis	-13,6805		=C<	0,8212
	Trans	-13,6720		CH-CH=CH-	-0,6584
Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-2,0570	Groupements principaux d'interaction -Cycles-	CH-CH=C-	-1,5365
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,6485		CH=CH-C=	-0,3479
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,4585		CH=C-CH=	0,4134
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	1,9607		C=CH-C=	0,1237
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	1,2095		C=C-CH=	2,0532
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,6075		C-C=CH-	0,6858
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	3,4094		C-C=C-	0,6858
Chaîne linéaire	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1,0797	Chaîne linéaire	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-2,0325
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,8914		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-1,1204
Cycle-chaîne linéaire	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	0,4842		CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-1,1699
	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	1,0797	CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =	-1,2646	
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	0,6869	CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -	0,5330	
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>	2,4003	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =	-2,0325	
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	-0,1519	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =	0,7125	
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>3R</sub>	-0,6075	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -	0,2078	
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	0,2442	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =	3,4228	
			CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> =C <sub>C</sub> -	-1,1210	
			CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C <sub>C</sub> =	-1,0850	



**Figure 4.3.** Variation du paramètre A (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone

**Le paramètre B**

Comme pour le paramètre précédent, les données des paramètre B des hydrocarbures purs ont été recueillies à partir de la banque de données TRC. Les résultats obtenus suite à l'analyse de ces données par la procédure de régression sont regroupés dans le **Tableau 4.8.** suivant.

**Tableau 4.8.** AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du **paramètre B** pour toutes les familles

Famille	N-paraffines	I-paraffines	Oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb.	<b>11</b>	<b>151</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>283</b>
Intervalle	<b>C<sub>5</sub>- C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub></b>	-
Eq 4.1	0,04	1,3	0,001	0,9	0,7	0,4	0,9
Eq 4.2	0,1	1,4	0,1	0,5	0,9	0,3	0,9
Eq 4.3	0,02	1,3	0,05	0,5	0,7	0,3	0,9
Eq 4.4	0,1	1,0	0,3	1,7	1,1	0,9	1,0
Eq 4.5	4,2	2,0	2,4	4,6	2,4	2,5	2,5
Eq 4.6	0,04	1,3	0,001	0,9	0,7	0,4	0,9
Eq 4.7	0,3	1,4	0,02	0,6	1,1	1,0	1,0
Eq 4.8	0,02	1,3	0,001	0,5	0,7	0,3	0,9
Eq 4.9	0,1	1,1	0,3	1,7	1,1	0,9	1,0
Eq 4.10	4,2	2,0	2,4	4,6	2,4	2,5	2,5
Eq 4.11	0,01	0,63	0,001	0,50	0,68	0,33	0,50
Eq 4.12	0,1	1,4	0,1	0,6	0,8	0,4	1,0
Eq 4.13	<b>0,03</b>	<b>0,58</b>	<b>0,001</b>	<b>0,51</b>	<b>0,71</b>	<b>0,34</b>	<b>0,47</b>
Eq 4.14	0,1	0,6	1,3	0,8	0,8	0,7	0,7
Eq 4.15	0,2	1,3	7,2	2,7	1,1	7,3	2,6
Eq 4.16	0,02	0,7	0,2	0,5	0,7	0,3	0,6
Eq 4.17	0,01	1,2	0,2	0,8	0,8	0,4	0,9
Eq 4.18	0,01	0,7	0,2	2,2	0,7	1,6	0,9
Eq 4.19	0,1	0,6	0,4	1,8	0,8	1,0	0,8
Eq 4.20	0,03	3,0	2,4	1,8	1,2	1,4	2,3

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 4.13 a fourni relativement le plus faible écart moyen (0,47 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante B des hydrocarbures purs.

$$B = \left[ a + b \times \left( \sum n_i \times \Delta \theta_i + \sum n_j \times \Delta \theta_j \right) + c \times \left( \sum n_i \times \Delta \theta_i + \sum n_j \times \Delta \theta_j \right)^m \right]^{(-1/p)} \quad (4.23)$$

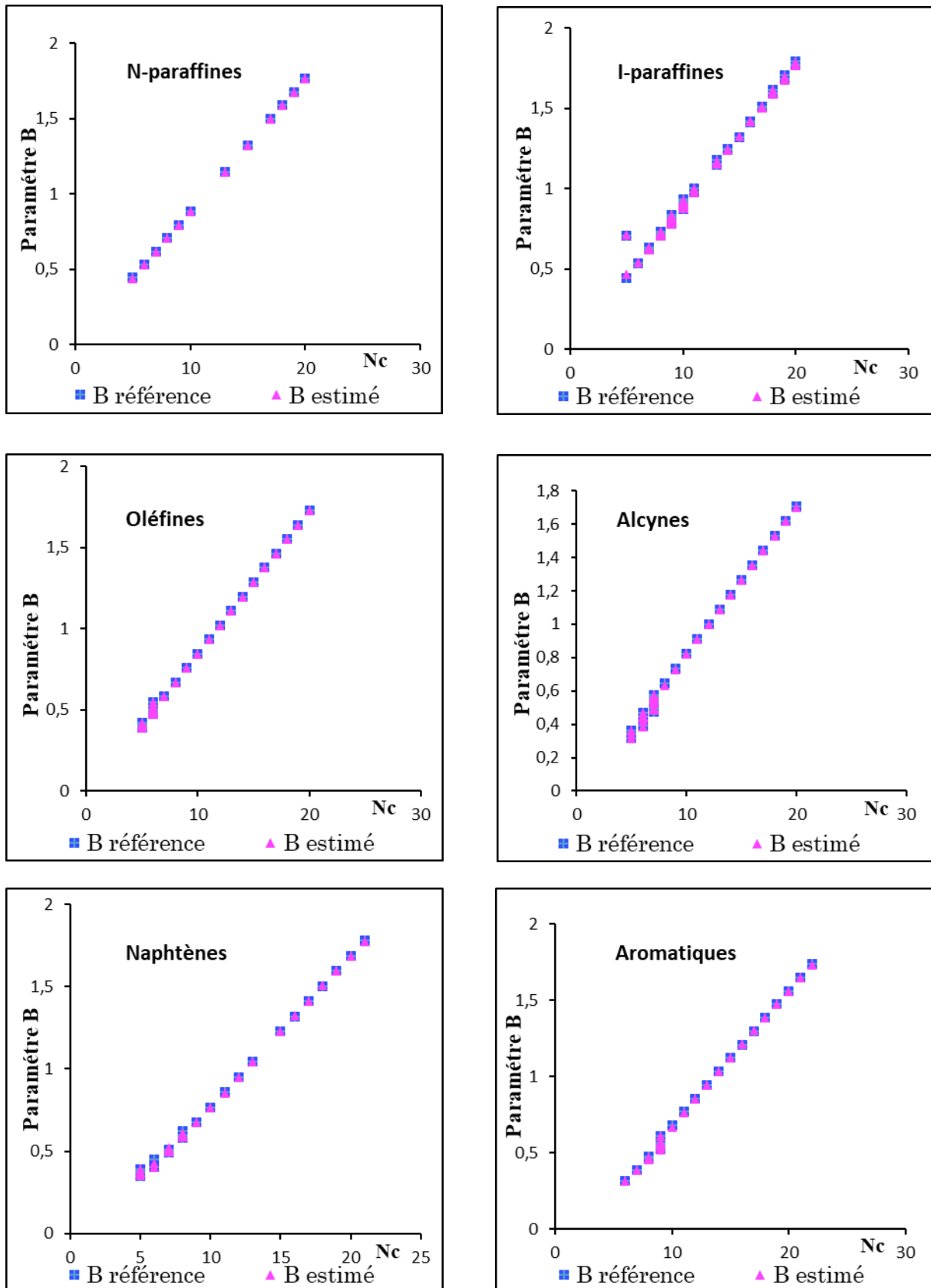
Les paramètres de la corrélation sélectionnée pour le calcul du paramètre B de toutes les familles sont regroupés dans les tableaux suivants :

**Tableau 4.9.** Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le **paramètre B** des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes

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

**Tableau 4.10.** Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le **paramètre B** des Naphtènes et Aromatiques

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



**Figure 4.4.** Variation du paramètre B (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone

**Le paramètre C**

Les paramètres C de 283 hydrocarbures ont été recueillis de la base de données TRC et analysées selon la procédure de régression décrite dans le paragraphe 4.2. Les déviations absolues moyennes fournies par les 20 équations de contribution de groupes par rapport aux données des tables sont données dans le **Tableau 4.11**.

**Tableau 4.11.** AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation du paramètre C pour toutes les familles

Famille	N-paraffines	I-paraffines	Oléfines	alcynes	naphthènes	aromatiques	AAD (%)
Nb.	<b>11</b>	<b>151</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>283</b>
Intervalle	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub>	-
Eq 4.1	<b>0,1</b>	<b>3,2</b>	<b>0,003</b>	<b>2,2</b>	<b>4,3</b>	<b>0,6</b>	<b>2,5</b>
Eq 4.2	0,1	3,4	0,02	2,3	4,3	0,5	2,6
Eq 4.3	0,1	3,4	7,2	2,3	4,3	0,6	3,4
Eq 4.4	1,1	2,7	0,5	3,4	4,4	1,7	2,6
Eq 4.5	5,7	3,8	2,7	6,3	4,6	3,4	4,1
Eq 4.6	0,1	3,4	0,03	2,2	4,3	0,6	2,6
Eq 4.7	0,1	3,4	0,02	2,3	4,3	0,9	2,6
Eq 4.8	14,6	7,0	7,2	2,2	6,5	0,9	6,1
Eq 4.9	1,1	2,9	0,5	3,4	4,4	1,7	2,7
Eq 4.10	5,7	3,8	3,0	6,3	4,6	3,4	4,1
Eq 4.11	0,1	3,3	0,03	3,5	4,3	0,9	2,7
Eq 4.12	0,1	2,9	0,1	2,7	4,2	4,6	2,7
Eq 4.13	16,3	7,4	2,5	1,4	4,8	0,9	5,6
Eq 4.14	1,1	3,0	0,5	3,4	4,4	2,1	2,7
Eq 4.15	5,0	3,8	2,8	5,6	4,6	3,9	4,0
Eq 4.16	0,1	3,4	0,6	1,6	4,4	1,0	2,6
Eq 4.17	0,1	2,9	0,7	4,5	4,2	1,1	2,7
Eq 4.18	18,2	3,4	6,8	2,4	4,3	17,9	5,7
Eq 4.19	1,1	2,9	1,0	3,5	4,4	2,1	2,8
Eq 4.20	4,8	3,7	4,0	6,9	4,5	2,9	4,2

La sélection étant basée sur le minimum d'erreur, les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que l'équation 4.1 a fourni relativement le plus faible écart moyen (2,5 %). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante C des hydrocarbures purs.

$$C = b \times \left( \sum n_i \times \Delta\theta_i + \sum n_j \times \Delta\theta_j \right) \quad (4.24)$$

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

**Tableau 4.12.** Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le paramètre C des N-paraffines, I-paraffines, Oléfines et Alcynes.

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



**Tableau 4.13.** Paramètres de la corrélation sélectionnée pour le **paramètre C** des Naphtènes et Aromatiques.

Naphtènes			Aromatiques		
Paramètres	b		Paramètres	b	
<b>Groupements structuraux</b>	-CH <sub>3</sub>	0,7179	<b>Groupements structuraux</b>	-CH <sub>3</sub>	0,8124
	-CH <sub>2</sub> -	-0,0164		-CH <sub>2</sub> -	-0,0216
	-CH<	-0,3050		-CH<	-0,4532
	>C<	-0,3765		=CH-	-0,0257
	cis	-0,0271		=C<	-0,1892
	trans	-0,0307		CH-CH=CH-	0,0044
<b>Groupements principaux d'interaction -Cycles-</b>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,0053	<b>Groupements principaux d'interaction -Cycles-</b>	CH-CH=C-	-0,1451
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,0147		CH=CH-C=	0,0020
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,0289		CH=C-CH=	-0,1229
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,0174		C=CH-C=	-0,1448
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0,0190		C=C-CH=	-0,5041
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	-0,3765		C-C=CH-	-0,5140
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	0,0297		C-C=C-	-0,5140
	<b>Chaîne linéaire</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		-0,1650	<b>Chaîne linéaire</b>
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		-0,0088	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-0,0271	
<b>Cycle-chaîne linéaire</b>	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>c</sub> -CH <sub>2c</sub>	-0,0922	<b>Cycle- chaîne linéaire</b>	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	-0,4532
	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	-0,1650		CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =	-0,1551
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	-0,2380		CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -	-0,0417
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>	-0,2139		CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =	-0,1356
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	-0,0941		CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub> =	-0,1915
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>3R</sub>	-0,3765		CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> =CH <sub>C</sub> -	-0,2108
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	-0,3100		CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -C <sub>C</sub> =	-0,2233
				CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> =C <sub>C</sub> -	0,0191
		CH <sub>3R</sub> -CH <sub>R</sub> -C <sub>C</sub> =	-0,2266		

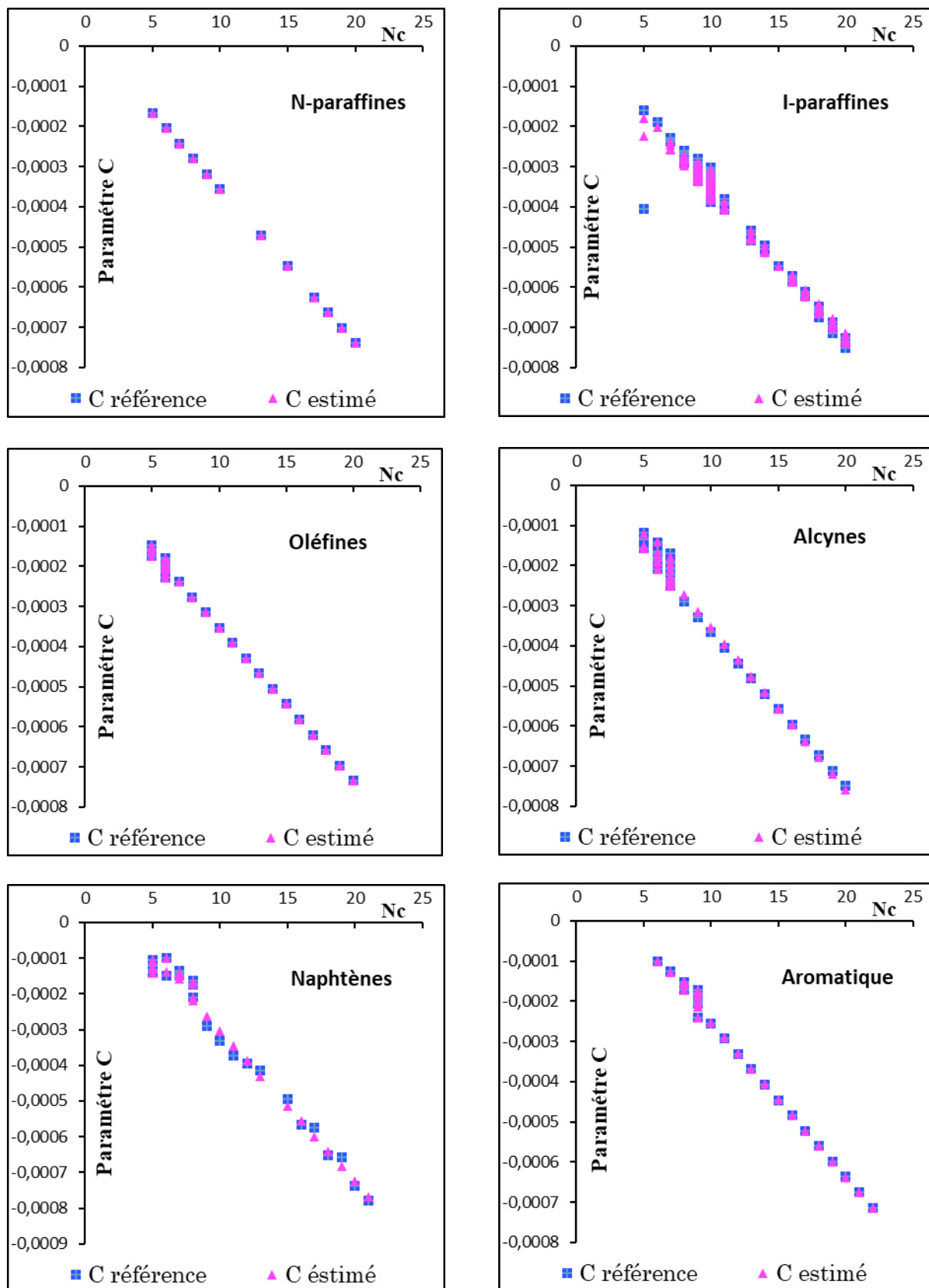


Figure 4.5. Variation du paramètre C (référence et estimé) en fonction du nombre d'atome de carbone

Une fois cette étape de détermination des constantes de l'équation polynomiale de la chaleur spécifique achevée, nous avons procédé au calcul de la chaleur spécifique des hydrocarbures purs à trois températures différentes (298,15 K, 600 K et 1000 K) et ce, afin de vérifier la validité de notre corrélation quelque soit la température choisie.

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

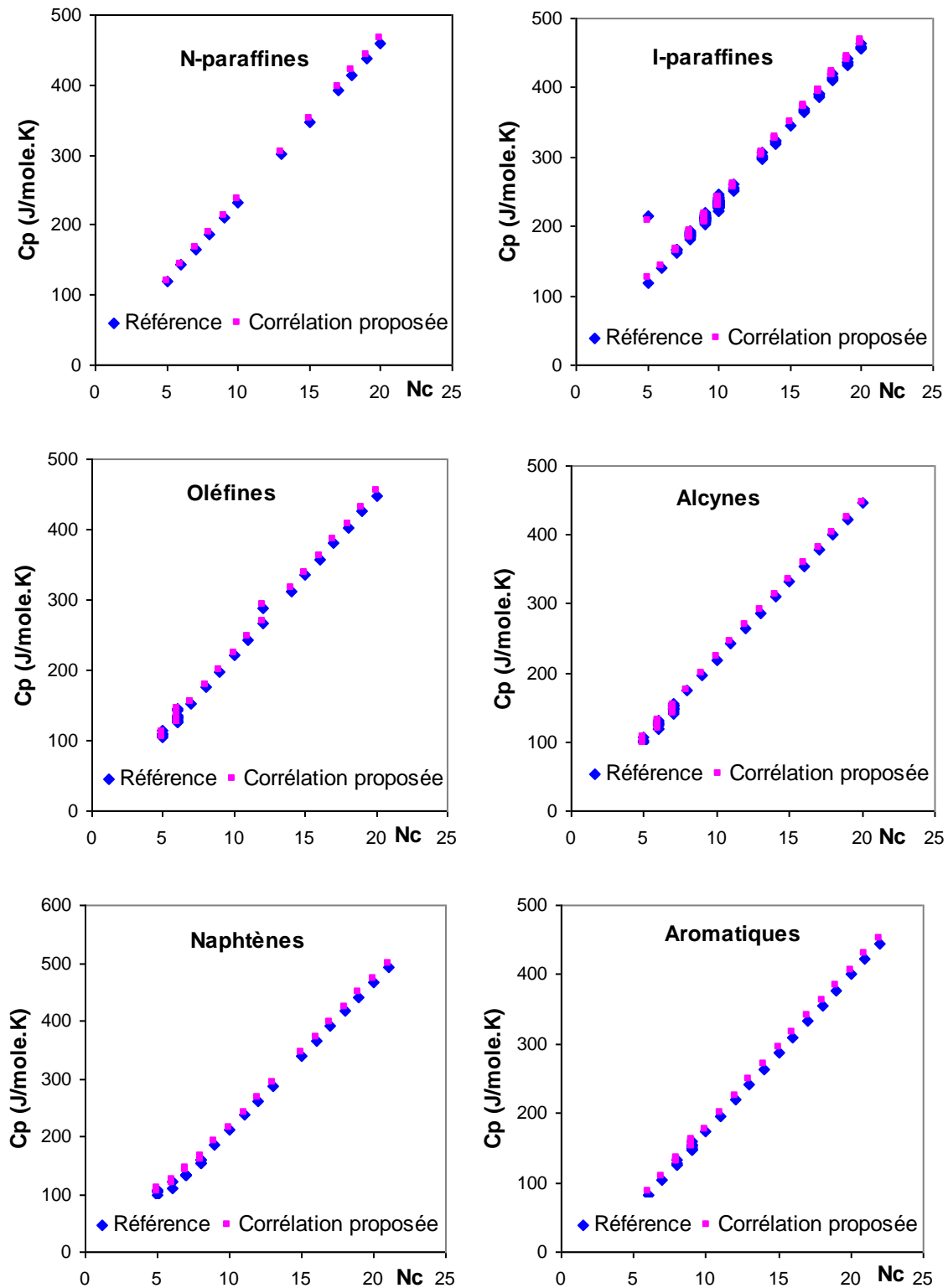
**Tableau 4.14.** AAD (%) enregistrées par notre corrélation et celle de Joback à différentes températures

	Famille	N-P	I-P	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD(%)
	Nb,points	11	151	32	34	28	27	283
	intervalle	C <sub>5</sub> - C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub>	-
298,15 K	Méthode proposée	1,2	1,2	1,1	1,3	3,5	2,7	1,6
	Corrélation Joback	0,7	1,7	2,2	1,9	4,2	3,1	2,1
600 K	Méthode proposée	0,2	1,1	0,3	1,2	2,6	1,9	1,2
	Corrélation Joback	1,0	1,9	1,0	1,3	1,9	1,3	1,6
1000 K	Méthode proposée	0,4	2,1	0,6	1,7	3,8	0,7	1,8
	Corrélation Joback	1,0	2,3	1,4	2,0	2,1	1,0	2,0

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

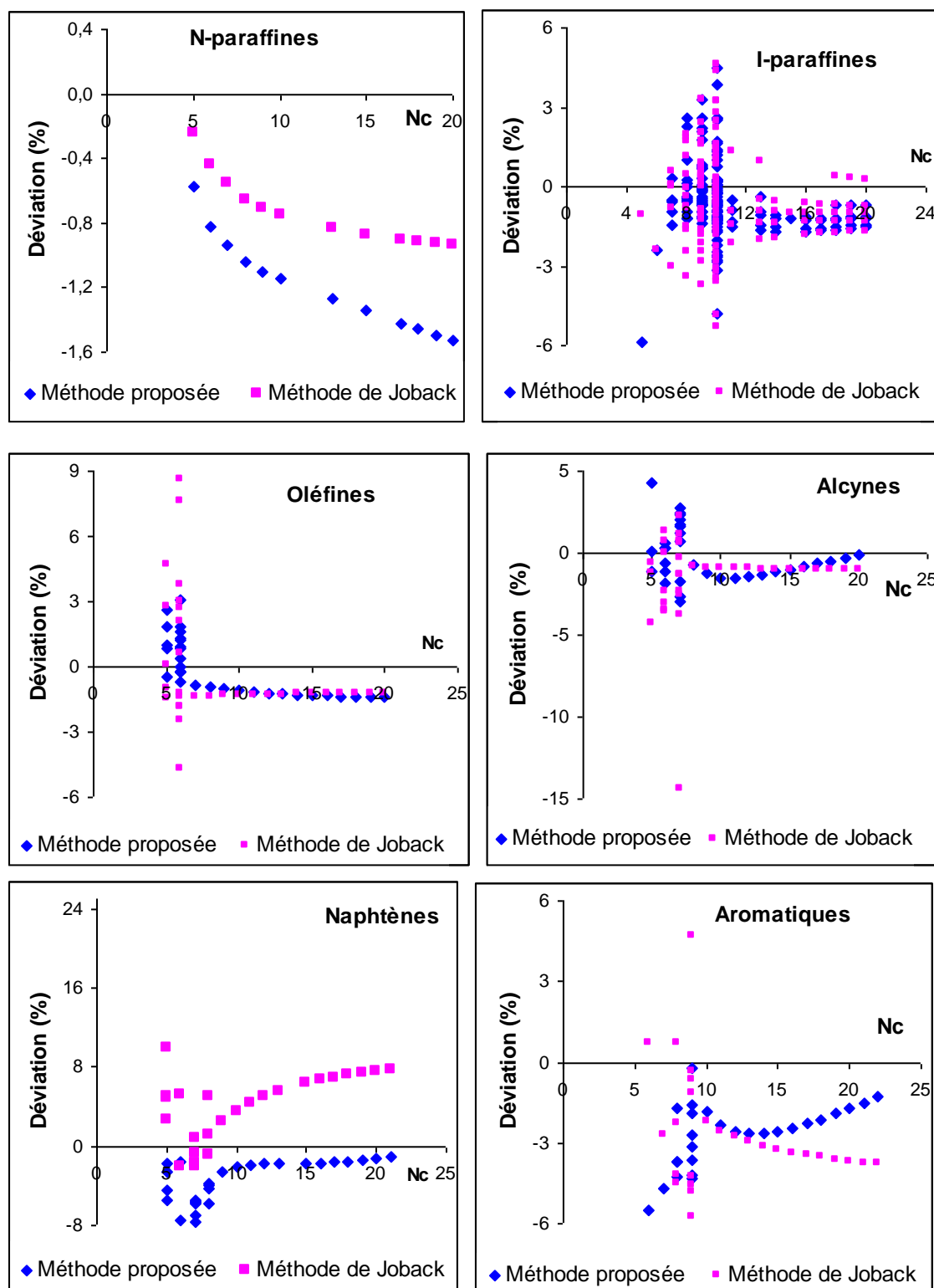
De même, nous avons constaté que la variation de la température n'influe pas sur la validité de la méthode proposée, le choix de deux températures extrêmes (298,15 K et 1000 K) et une intermédiaire (600 K) a donné des AAD de même ordre de grandeur (1,6 %, 1,8 % et 1,2 %).

La comparaison entre les valeurs de la chaleur spécifique à 298,15 K obtenus par la corrélation établie (CGAI), et celles données par les tables est illustrée graphiquement sur les figures pour les différentes familles :



**Figure 4.6.** Comparaison entre les valeurs de la chaleur spécifique (J/mol.K) à 298,15 K calculé par la corrélation établie et celle donnée dans les tables des différentes familles chimiques.

La comparaison des écarts enregistrés par notre méthode et celle de Joback à 298,15 K est illustrée graphiquement sur la **Figure 4.7.** pour les différentes familles chimiques.



**Figure 4.7.** Comparaison des déviations enregistrées par notre corrélation et celle de Joback pour l'estimation de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K.

✚ **Comparaison des résultats obtenus par la méthode de contribution avec interaction et celle de la méthode de contribution de groupes sans interactions à 298,15 K**

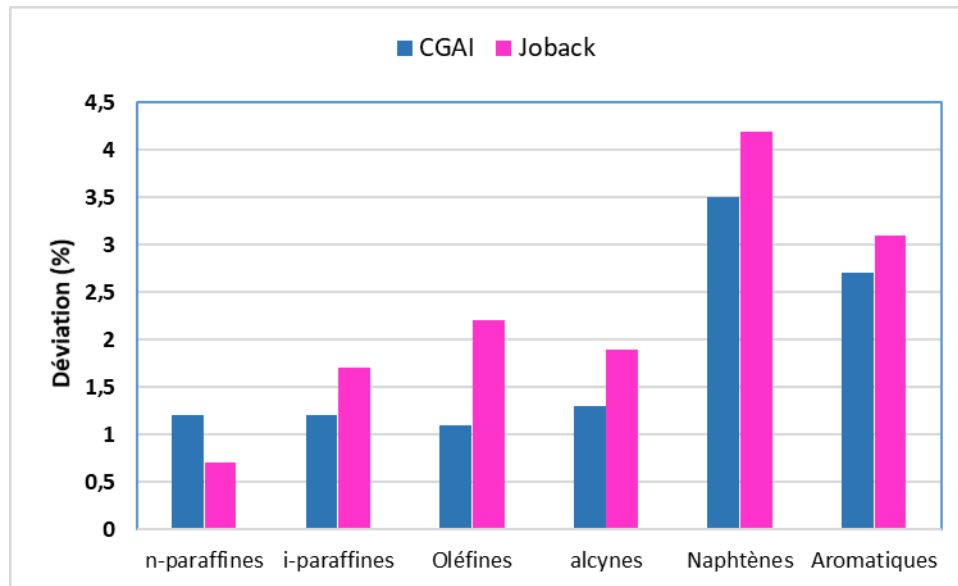
La comparaison entre les chaleurs spécifiques expérimentales et estimées par les deux méthodes avec et sans interactions moléculaires ainsi que la méthode de Joback des hydrocarbures purs sont représentées dans le **Tableau 4.15**.

**Tableau 4.15.** Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature dans le cas de la chaleur spécifique (J/mol.K) à 298,15K

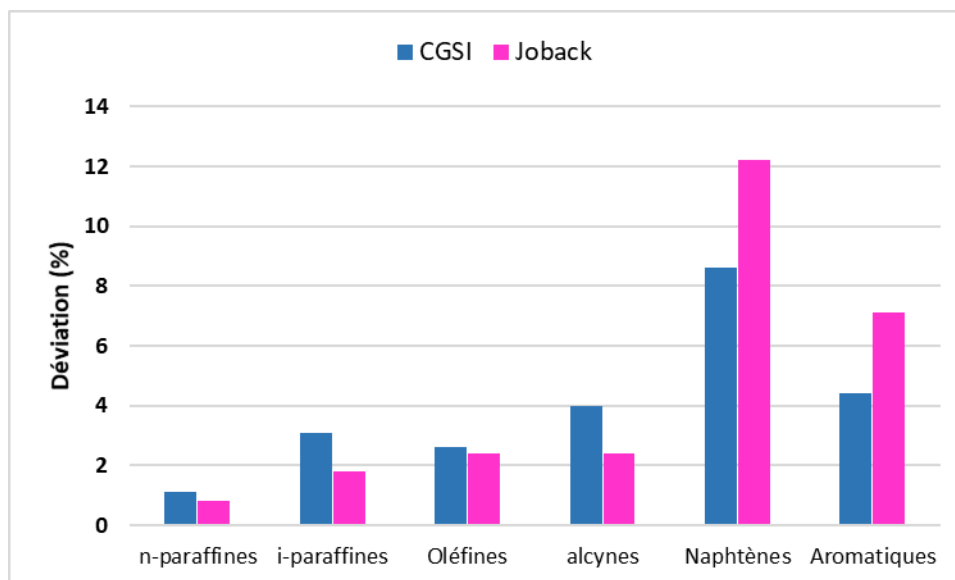
Famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
<b>Intervalle</b>	<b>C<sub>5</sub>- C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub></b>	<b>-</b>
<b>Nb.points</b>	<b>11</b>	<b>151</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>283</b>
Méthode de CGAI	1,2	1,2	1,1	1,3	3,5	2,7	<b>1,6</b>
Joback (1984)	0,7	1,7	2,2	1,9	4,2	3,1	<b>2,1</b>
<b>Intervalle</b>	<b>C<sub>5</sub>- C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub></b>	<b>C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub></b>	<b>C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub></b>	<b>-</b>
<b>N<sup>br</sup> points</b>	<b>16</b>	<b>112</b>	<b>22</b>	<b>34</b>	<b>52</b>	<b>27</b>	<b>263</b>
Méthode de CGSI	1,1	3,1	2,6	4,0	8,6	4,4	<b>4,3</b>
Joback (1984)	0,8	1,8	2,4	2,4	12,2	7,1	<b>4,4</b>

L'équation établie a enregistré de faibles écarts par rapport aux données des tables, particulièrement dans le cas des n-paraffines. Comparée à la méthode de contribution de groupes de Joback (1984) pour le nombre d'hydrocarbures 283, l'équation proposée est plus précise. Concernant les autres familles d'hydrocarbures, les deux méthodes sont similaires en termes de performances. Pour les 263 hydrocarbures la méthode de contribution de groupes sans interaction est de même ordre que la méthode de Joback, donc il est clair que la corrélation établie est celle qui se rapproche le plus de la référence quelque soit l'intervalle de nombres d'atomes de carbone considéré et le type d'hydrocarbure.

Les déviations fournies par les trois méthodes sont représentées graphiquement sur la **Figure 4.8.** pour les familles des n-paraffines, i-paraffines, oléfines, alcynes, naphtènes et aromatiques.



(a)



(b)

**Figure 4.8. (a et b)** Comparaison des déviations enregistrées par la corrélation de CGAI, de CGSI et de Joback pour l'estimation de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K.

✚ Exemples d'applications

➤ N-paraffines

Afin d'illustrer la méthode établie, nous nous proposons de présenter ci-après un exemple de calcul de la chaleur spécifique du n-hexane dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le **Tableau 4.16**.

**Tableau 4.16.** Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du n-hexane

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
Paramètres	p	-	-	-1,0674	-
	a	-	-	-0,1217	-
	b	-	0,0132	0,7390	-0,0006
	c	-	-	-1,2164	-
	m	-	-	0,3134	-
Groupements Structuraux	-CH <sub>3</sub>	2	61,9342	0,4093	0,5434
	-CH <sub>2</sub> -	4	6,4623	0,6378	0,0183
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	2	60,9342	0,4093	-0,4566
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	4	6,4135	-0,4795	0,0446

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

$$= 0,0132(2 \times 61,9342 + 4 \times 6,4623 + 2 \times 60,9342 + 6,4135)$$

$$A = 3,9235$$

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

$$= (-0,1217 + 0,7390(4 \times 0,6378 + 2 \times 0,4093 + 2 \times 0,4093 - 4 \times 0,4795) - 1,2164(2 \times 0,4093 + 4 \times 0,6378 + (2 \times 0,4093 - 4 \times 0,4795)^{0,3134})^{0,9368})^{-1}$$

$$B = 5,9427$$

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

$$= -0,0006(2 \times 0,5434 + 4 \times 0,0183 - 2 \times 0,4566 + 0,0446)$$

$$C = -0,00017484$$

Donc :

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

$$C_p(T) = 3,6695 + 5,9427 \cdot T - 0,00017484 \cdot T^2$$

$$C_p(298,15) \text{ (estimée)} = 3,6695 + 5,9427 \times 298,15 - 0,00017484 \times (298,15^2)$$

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

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

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



➤ Oléfines

Nous avons choisi un hydrocarbure appartenant à la famille des Oléfines (1-pentene) afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues.

**Tableau 4.17.** Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 1-pentene

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
Paramètres	p	-	-	-0,9984	-
	a	-	-	-3,6348	-
	b	-	1,0338	-0,7743	0,1340
	c	-	-	2,8614	-
	m	-	-	0,9951	-
Groupements structuraux	-CH <sub>3</sub>	1	1,0018	0,8057	0,7184
	-CH <sub>2</sub> -	2	0,0434	0,0214	-0,0020
	-CH<	0	1,4047	-0,8441	-0,9219
	=CH <sub>2</sub>	1	0,7207	0,5934	-0,2906
	=CH-	1	0,2550	0,8078	-0,2271
	=C<		-0,7966	-0,3033	-0,8545
	cis		-2,0622	-0,6295	-0,7549
	trans		-0,1550	-0,6242	-0,7550
Groupements d'interactions	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1	0,1203	0,0241	0,0739
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	1	-0,4492	0,0185	-0,0704
	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1	0,8103	-0,3483	-0,2013
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0	0,0817	0,0213	0,0017
	CH <sub>2</sub> -CH=CH	0	0,2506	-0,3510	-0,1143
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=	0	-0,7145	0,0221	0,0017
	CH <sub>3</sub> -CH=CH-	0	-0,4285	-0,3532	-0,1142
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> -	0	-0,6705	-0,3192	-0,5829
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	0	-0,6400	0,1380	0,0564
	CH <sub>3</sub> -C=CH-	0	-0,5181	-0,3325	-0,2458
	CH <sub>3</sub> -CH-CH=	0	-0,1202	-0,1774	0,0160
	CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>	0	-0,3593	0,0233	-0,1446
	CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> -	0	0,0055	-	-0,1463
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0	-2,0813	-	0,0742
	CH-CH=CH <sub>2</sub>	0	-1,2567	-	-0,0870
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -	0	0,1590	-	-0,0722

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

$$= 1,0338(1,0018 + 3 \times 0,0434 + 1,4047 + 0,1203 - 0,4492 + 0,8103)$$

$$A = 2,631869$$

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

$$= (-3,6348 - 0,7743 \times 0,0258 + 2,8614 \times 0,0258^{0,9951})^{-1,0016}$$

$$B = 0,404031$$

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

$$= 0,134(0,7184 - 3 \times 0,002 - 0,9219)$$

$$C = -0,000162$$

Donc :

La chaleur spécifique du 1-pentene en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$C_p(T) = 2,631869 + 0,404031 * T - 0,000162 * T^2$$

$$C_p(298,15) \text{ (estimée)} = 2,631869 + 0,404031 \times 298,15 - 0,000162 \times (298,15^2)$$

$$= 108,69 \text{ J/mole. K}$$

$$C_p(298,15) \text{ (référence)} = 108,2 \text{ J/mole. K}$$

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS}(C_p \text{ (référence)} - C_p \text{ (estimée)}) / C_p \text{ (référence)}) \times 100 = \mathbf{0,45\%}$$

➤ **Alcynes**

Pour la famille des alcynes nous avons choisi (1-hexyne) afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues.

**Tableau 4.18.** Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 1-hexyne.

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
<b>Paramètres</b>	p	-	-	-0,9347	-
	a	-	-	0,4864	-
	b	-	17,4559	0,0827	-0,0023
	c	-	-	-0,7396	-
	m	-	-	-0,3361	-
<b>Groupements structuraux</b>	-CH <sub>3</sub>	1	0,8335	1,0732	0,7044
	-CH <sub>2</sub> -	3	-0,0633	0,9351	0,5680
	-CH<	0	-3,6389	1,5007	-1,8248
	>C<	0	-0,8458	0,1833	-0,7105
	≡CH	1	0,3229	1,7867	0,0157
	≡C	1	0,3954	0,0454	-0,2116
<b>Groupements d'interactions</b>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	1	-0,4160	0,0548	-0,5512
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1	-0,6875	0,2113	-1,0265
	HC≡C-CH <sub>2</sub>	0	0,3143	-0,9706	-0,0024
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1	0,0440	-0,0448	-0,5507
	C≡C-CH <sub>2</sub>	1	0,1880	-0,2005	-0,0050
	CH <sub>3</sub> -C≡C	0	-0,3289	0,2908	-0,4795
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0	0,6196	-0,2140	0,0291
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	0	0,3490	-0,0065	0,0696
	CH <sub>3</sub> -CH-C≡	0	0,3967	-0,1578	0,1765
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C≡	0	-1,2868	0,6445	-1,0178
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0	-0,0405	0,0713	-0,4804
	CH≡C-CH	0	0,7735	-0,8614	0,2570
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	0	-0,2980	-0,0028	-0,2221
	CH <sub>2</sub> -CH-C≡	0	0,4356	-0,2789	0,1411
	C≡C-CH	0	0,4687	-	0,2631
	CH <sub>3</sub> -C-C≡	0	-0,1542	-	-0,0524
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0	-0,5064	-	-0,5231
	HC≡C-C	0	-0,4967	-	-0,2946

$$A = b (\sum n_i \Delta\theta + \sum n_j \Delta\theta)$$

$$= 1,0338(1,0018 + 3 \times 0,0434 + 1,4047 + 0,1203 - 0,4492 + 0,8103)$$

$$A = 10,7662$$

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

$$= (-3,6348 - 0,7743 \times 0,0258 + 2,8614 \times 0,0258^{0,9951})^{-1,0016}$$

$$B = 0,44093$$

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

$$= 0,134(0,7184 - 3 \times 0,002 - 0,9219)$$

$$C = -0,00019$$

Donc :

La chaleur spécifique du 1-hexyne en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$C_p(T) = 10,7662 + 0,440929652 \cdot T - 0,00019 \cdot T^2$$

$$C_p(298,15) \text{ (estimée)} = 10,7662 + 0,440929652 \times 298,15 - 0,00019 \times (298,15^2)$$

$$= 125,2 \text{ J/mole. K}$$

$$C_p(298,15) \text{ (référence)} = 125,95 \text{ J/mole. K}$$

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS } (C_p \text{ (référence)} - C_p \text{ (estimée))} / C_p \text{ (référence)}) \times 100 = 0,6\%.$$

#### ➤ Aromatiques

Pour la famille des aromatiques nous avons choisi le propylbenzène afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues.

Tableau 4.19. Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du propylbenzène

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

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

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

$$A = 0,54199$$

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

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

$$B = 0,57374$$

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

$$C = 0,0008 \times [(0,8124 - 0,0216 \times 2 - 0,0257 \times 5 - 0,1892) + (3 \times 0,0044 - 0,1451 + 0,0020 - 0,1229 - 0,1356 - 0,1551 - 0,041 - 0,1356)]$$

$$C = -0,00021$$

Donc :

La chaleur spécifique du propylbenzène en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS } (C_p \text{ (référence)} - C_p \text{ (estimée))} / C_p \text{ (référence)}) \times 100 = \mathbf{0,2 \%}$$

### ➤ Naphtènes

Pour la famille des naphtènes nous avons choisi l'exemple du cyclohexane, afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues.

**Tableau 4.20.** Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du cyclohexane

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
Paramètres	p	-	-	-1,1676	-
	a	-	-	-0,7310	-
	b	-	1,7981	0,0078	0,0017
	c	-	-	248,648	-
	m	-	-	-1,4679	-
Groupements Structuraux	-CH <sub>3</sub>	0	1,9886	14,3983	0,7179
	-CH <sub>2</sub> -	6	0,2589	11,9126	-0,0164
	-CH<	0	1,3051	13,6521	-0,3050
	=C<	0	-0,6075	15,7578	-0,3765
Groupements principaux d'interaction - Cycles	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	6	-2,0570	4,4353	0,0053
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0	0,6485	7,5444	0,0147
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0	0,4585	-0,7733	0,0289
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	0	1,9607	-0,7206	0,0174
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0	1,2095	-3,0132	0,0190
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0	-0,6075	15,7578	-0,3765
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	0	3,4094	10,4340	0,0297
chaîne linéaire	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0	1,0797	1,5961	-0,1650
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0	0,8914	3,2899	-0,0088
Cycle-chaîne linéaire	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	0	0,4842	6,5652	-0,0922
	CH <sub>2R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	0	1,0797	1,5961	-0,1650
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	0	0,6869	1,3278	-0,2380
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>C</sub> -CH <sub>C</sub>	0	2,4003	3,7141	-0,2139
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>2C</sub>	0	-0,1519	-	-0,0941
	CH <sub>3R</sub> -C <sub>C</sub> -CH <sub>3R</sub>	0	-0,6075	-	-0,3765
	CH <sub>3R</sub> -CH <sub>2R</sub> -CH <sub>C</sub>	0	0,2442	-	-0,3100

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

$$= 1,7981 \times [(6 \times 0,2589) + (6 \times -2,0570)]$$

$$A = -19,3990$$

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

$$= [-0,7310 + 0,0078 \times ((6 \times 11,9126) + (6 \times 4,4353)) + 248,648 \times ((6 \times 11,9126) + (6 \times 4,4353))^{-1,4679}]^{-1/-1,1676}$$

$$B = 0,3876$$

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

$$= 0,0017 \times ((6 \times -0,0164) + (6 \times 0,0053))$$

$$C = -0,00013$$

Donc :

La chaleur spécifique du cyclohexane en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$C_p(T) = -19.3990 + 0.3876 \cdot T - 0,00013 \cdot T^2$$

$$C_p(298,15) \text{ (estimée)} = -19.3990 + 0.3876 \times 298,15 - 0,00013 \times (298,15^2)$$

$$= 84,60 \text{ J/mole.K}$$

$$C_p(298,15) \text{ (référence)} = 106,1 \text{ J/mole.K}$$

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS } (C_p \text{ (référence)} - C_p \text{ (estimée)}) / C_p \text{ (référence)}) \times 100 = \mathbf{0,2 \%}.$$

### ➤ I-paraffines

Pour la famille des I-paraffine nous avons choisi le 2-methylbutane afin de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues.

Tableau 4.21. Exemple d'application du calcul de la chaleur spécifique du 2-methylbutane

	Groupements	Nombre	Contributions (A)	Contributions (B)	Contributions (C)
Paramètres	p	-	-	-1,0692	-
	a	-	-	0,0555	-
	b	-	-0,0047	0,0061	-0,00004
	c	-	-	0,4013	-
	m	-	-	-0,0862	-
Groupements Structuraux	-CH <sub>3</sub>	3	-405,9692	-17,7831	0,9929
	-CH <sub>2</sub> -	1	-161,0695	15,0228	0,9097
	-CH<	1	1744,3803	52,9189	0,1232
	>C<	0	3355,5414	91,2117	-0,6451
Groupements d'interactions	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	2	54,2482	-0,5141	0,0234
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0	-48,6180	-0,1251	-0,0268
	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	1	-755,1854	-2,5057	0,0812
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0	89,0424	0,2497	-0,0924
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0	148,1355	1,0297	-0,0883
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0	-132,0763	0,5754	-0,0162
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	1	-253,4750	-1,7501	-0,0802
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub>	0	-809,7824	-3,3458	0,2871
	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0	-45,5609	0,1478	-0,0178
	CH <sub>3</sub> -CH-CH	0	-68,6424	-0,9129	0,0370
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	0	-136,5042	0,1120	0,0822
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0	622,9531	1,9792	-0,1401
	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0	-29,8943	-1,8718	-0,0568
	CH <sub>3</sub> -C-CH	0	60,0340	0,2960	-0,1346
	CH <sub>3</sub> -CH-C	0	-386,1363	-1,3814	0,3461
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	0	-569,8564	2,7617	0,5736
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0	-288,6383	-	0,1117
	CH <sub>2</sub> -C-CH	0	39,8798	-	0,0045
	CH <sub>2</sub> -CH-C	0	155,3028	-	0,0369
CH-CH-CH	0	-828,8311	-	0,5640	

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

$$= -0,0047 \times [(3 \times -405,9692) + (1 \times 1744,3803) + (1 \times -161,0695) + (1 \times -755,1854) + (2 \times -54,2482) + (1 \times -253,4750)]$$

$$A = 3,5332$$

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

$$= [0,0555 + 0,0061 \times ((3 \times 17,7831) + (1 \times 161,0695) + (1 \times 1744,3803) + (1 \times 755,1854) + (2 \times 54,2482) + (1 \times -253,4750)) + 248,648 \times (3 \times 405,9692) + (1 \times 161,0695) + (1 \times 1744,3803) + (1 \times 755,1854) + (2 \times 54,2482) + (1 \times -253,4750)]^{-1,4679}^{-1,1676}$$

$$B = 0,4673$$

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

$$C = -0,00004 \times [(3 \times 0,9929) + (1 \times 0,9097) + (1 \times 0,1232) + (1 \times 0,0812) + (2 \times 0,0234) + (1 \times -0,0802)]$$

$$C = -0,000162$$

Donc :

La chaleur spécifique du 2-methylbutane en fonction de la température est donnée par la relation suivante :

$$C_p (T) = 3.5332 + 0.4673 * T - 0.000162 * T^2$$

$$C_p (298,15) \text{ (estimée)} = -19.3990 + 0.3876 \times 298,15 - 0,00013 \times (298,15^2)$$

$$= 128.46 \text{ J/mole. K}$$

$$C_p (298,15) \text{ (référence)} = 106,1 \text{ J/mole. K}$$

$$\text{AAD (\%)} = (\text{ABS (Cp (référence) - Cp (estimée))} / \text{Cp (référence)}) \times 100 = \mathbf{0,2 \%}.$$

#### 4.4. Conclusion

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

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

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



# *CHAPITRE 5*

---

*APPLICATION DES CORRÉLATIONS  
ÉTABLIES AUX MÉLANGES  
D'HYDROCARBURES ET FRACTIONS  
PÉTROLIÈRES*

## APPLICATION DES CORRÉLATIONS ÉTABLIES AUX MÉLANGES D'HYDROCARBURES ET FRACTIONS PÉTROLIÈRES

### 5.1. Introduction

Parmi les plus importantes applications des corrélations établies pour les hydrocarbures purs c'est celle du calcul des propriétés moyennes des mélanges simples, dont la composition est parfaitement connue, mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières. Dans ce qui suit, nous avons appliqué la corrélation établie des chaleurs spécifiques à 298,15K à quelques mélanges et fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes). En se basant sur la règle d'additivité.

### 5.2. Application des corrélations établies aux mélanges d'hydrocarbures

Nous avons considéré 90 mélanges binaires et 35 ternaires (voir Annexe 1 ), Le calcul de la propriété consiste dans un premier temps, au calcul de la propriété de tous les constituants présents dans chaque mélange, en utilisant les méthodes de contribution de groupes établies, puis dans un deuxième temps, à la détermination de la propriété moyenne de chaque mélange au moyen de la règle d'additivité, selon l'équation :

$$\theta_{mél} = \sum \theta_I * X_I \quad (5.1)$$

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

$X_I$  : fraction molaire du constituant I dans le mélange ;

$\theta_I$  : la valeur de la propriété du constituant " I".

#### 5.2.1. Résultats obtenus pour les mélanges binaires

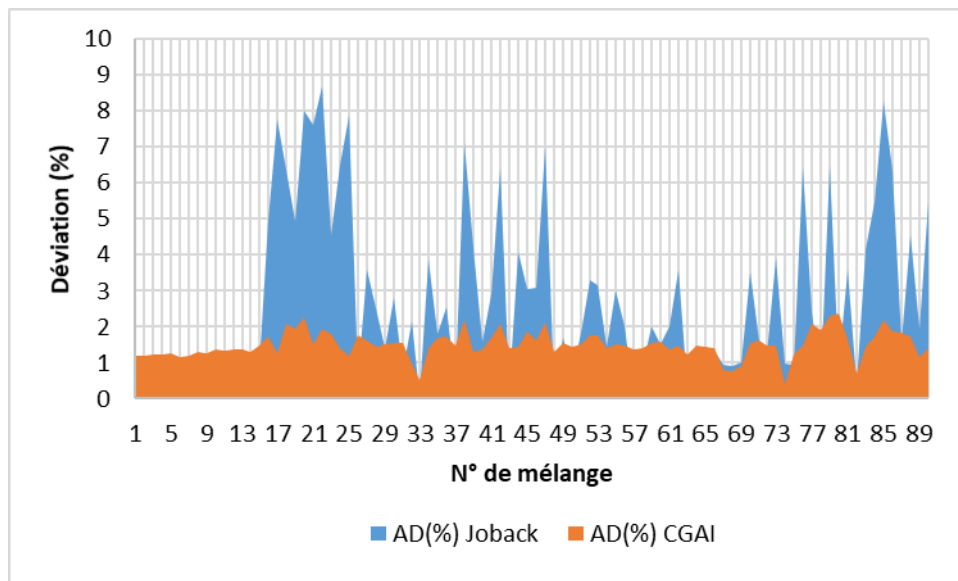
Les résultats obtenus (AAD %) par notre corrélation pour le calcul de la chaleur spécifique à 298,15 K des mélanges binaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont données dans **Tableau 5.1**.

**Tableau 5.1.** AD (%) enregistrées par la corrélation établie et la méthode de Joback de la littérature pour le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges binaires.

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

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

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul est illustrée graphiquement sur la **Figure 5.1**.



**Figure 5.1.** Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique des mélanges binaires

### 5.2.2. Résultats obtenus pour les mélanges ternaires

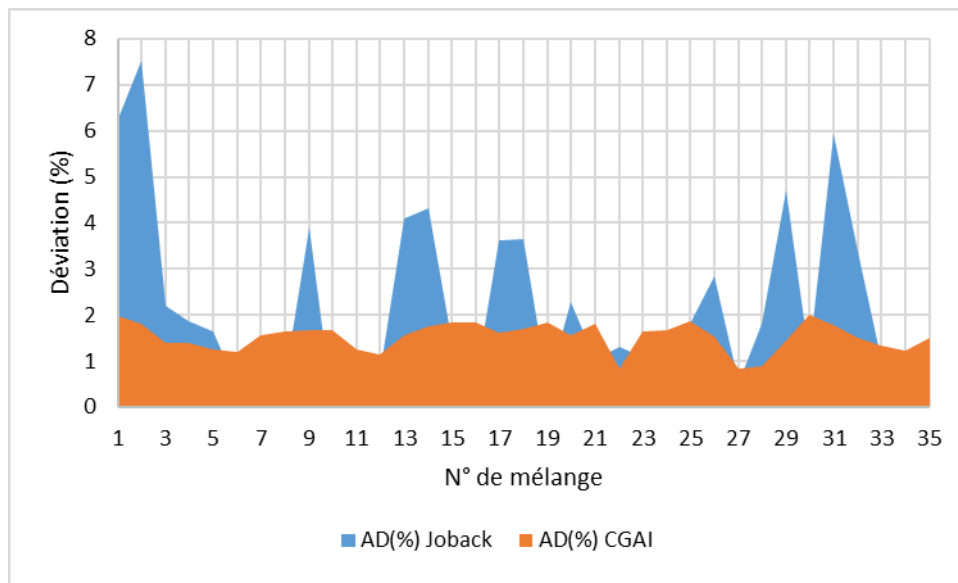
Les résultats obtenus par notre corrélation pour le calcul de la chaleur spécifique des mélanges ternaires ainsi que la comparaison avec d'autres corrélations de la littérature sont donnés dans le **Tableau 5.2**.

**Tableau 5.2.** AD (%) enregistrées par la méthode proposée et la méthode de Joback pour le calcul des chaleurs spécifiques des mélanges ternaires

N°	Corrélation établie (CGAI)	Corrélation de Joback	N°	Corrélation établie (CGAI)	Corrélation de Joback
N° 1	2,0	6,3	N° 19	1,8	0,5
N° 2	1,8	7,5	N° 20	1,6	2,3
N° 3	1,4	2,2	N° 21	1,8	1,0
N° 4	1,4	1,9	N° 22	0,8	1,3
N° 5	1,2	1,7	N° 23	1,6	1,1
N° 6	1,2	0,4	N° 24	1,7	0,3
N° 7	1,5	0,0	N° 25	1,9	1,8
N° 8	1,6	0,6	N° 26	1,5	2,8
N° 9	1,7	3,9	N° 27	0,8	0,5
N° 10	1,7	0,0	N° 28	0,9	1,8
N° 11	1,3	0,8	N° 29	1,5	4,7
N° 12	1,1	0,7	N° 30	2,0	1,1
N° 13	1,6	4,1	N° 31	1,8	5,9
N° 14	1,7	4,3	N° 32	1,5	3,4
N° 15	1,8	1,5	N° 33	1,3	1,1
N° 16	1,8	0,6	N° 34	1,2	0,8
N° 17	1,6	3,6	N° 35	1,5	0,5
N° 18	1,7	3,7	<b>AAD (%)</b>	<b>1,5</b>	<b>2,1</b>

D'après les résultats du **Tableau 5.2.**, la méthode proposée a donné de faibles écarts pour la plupart des mélanges étudiés, comparativement à la méthode de Joback. Donc les corrélations établies pour les hydrocarbures purs s'appliquent correctement aux mélanges ternaires.

La comparaison des écarts enregistrés par différentes méthodes de calcul est illustrée graphiquement sur la **Figure 5.2.**



**Figure 5.2.** Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique des mélanges ternaires

### 5.3. Application des corrélations établies aux fractions pétrolières

#### 5.3.1. Fractions légères - Détermination des chaleurs spécifiques des mélanges de composition finie

##### A. Introduction

L'acquisition de données expérimentales des fractions pétrolières (mélanges complexes) est une tâche laborieuse. C'est pourquoi les données concernant des mélanges multiconstituants sont relativement rares dans la littérature. Elles sont pourtant d'une grande importance car elles permettent de développer et de tester les modèles thermodynamiques.

Parmi les données disponibles, on peut distinguer celles relatives à des fractions pétrolières légères, c'est-à-dire des mélanges multiconstituants dont la composition est parfaitement définie.

Cependant, nous nous sommes intéressé d'appliquer la corrélation établie à 298,15K dans le chapitre précédent, à des fractions pétrolières légères, issues de la distillation TBP d'un pétrole brut Algérien dont les caractéristiques physico-chimiques sont données en annexe (Annexe 2). En effet, s'agissant des 21<sup>èmes</sup> premières fractions étroites de ce pétrole brut, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a permis de connaître leur composition détaillée en constituants individuels.

Pour ce type de mélanges, il suffit d'appliquer les règles de mélange conventionnelles de type règles de Kay (1936). Ces règles de mélanges sont basées sur le fait qu'il n'y a pas d'interactions entre les hydrocarbures, les grandeurs d'excès sont donc supposées négligeables:

$$\theta_{\text{mél}} = \sum \theta_I \cdot X_I \quad (5.2)$$

$X_I$  représente la fraction massique, molaire ou volumique du constituant I dans le mélange;  
 $\theta_I$  est la valeur de la propriété du constituant " I", calculée par la corrélation de contribution de groupes avec les interactions intramoléculaires.

### **B. Application de la corrélation de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établie au calcul des chaleurs spécifiques des fractions légères du brut Algérien**

Elle consisté dans un premier temps, au calcul des chaleurs spécifiques à 298,15K de tous les constituants présents dans chacune des fractions en utilisant la corrélation de contribution de groupes avec interactions établie puis, dans un deuxième temps, à la détermination des chaleurs spécifiques moyennes de chaque mélange au moyen de règles d'additivité.

Les chaleurs spécifiques ainsi calculées, sont comparées aux valeurs théoriques prises comme références. Ces dernières sont obtenues en appliquant les règles de mélange à partir des données tirées des tables.

Nous avons présenté dans le **Tableau 5.3**. Les résultats obtenus pour les 21 fractions légères du brut et la comparaison avec les corrélations de la littérature.

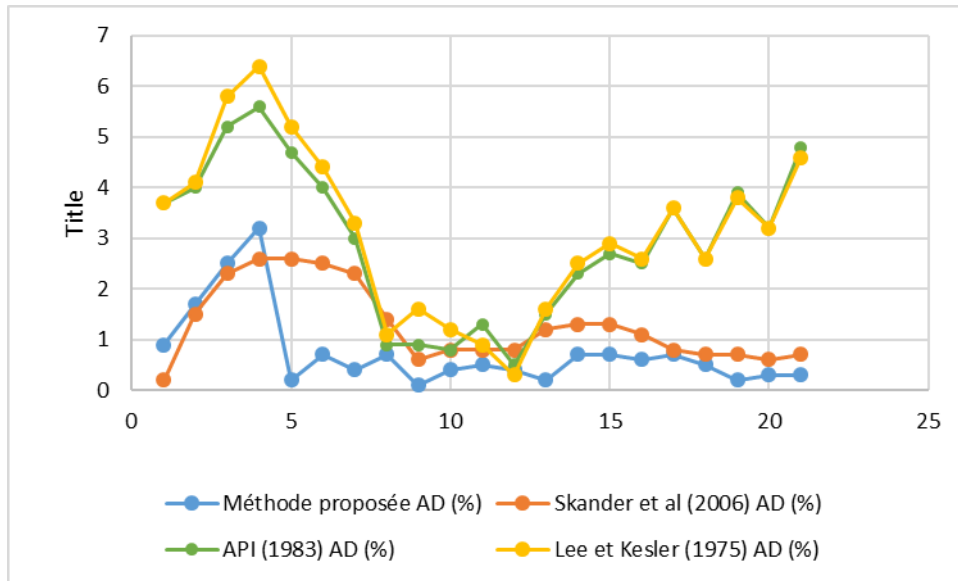
**Tableau 5.3.** AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières légères

	<b>Théorie</b>	<b>Méthode proposée AD (%)</b>	<b>Skander et al (2004) AD (%)</b>	<b>API (1983) AD (%)</b>	<b>Lee et Kesler (1975) AD (%)</b>
<b>FP N° 1</b>	125,4	0,9	0,2	3,7	3,7
<b>FP N° 2</b>	130,5	1,7	1,5	4,0	4,1
<b>FP N° 3</b>	129,9	2,5	2,3	5,2	5,8
<b>FP N° 4</b>	131,6	3,2	2,6	5,6	6,4
<b>FP N° 5</b>	137,0	0,2	2,6	4,7	5,2
<b>FP N° 6</b>	142,3	0,7	2,5	4,0	4,4
<b>FP N° 7</b>	147,8	0,4	2,3	3,0	3,3
<b>FP N° 8</b>	154,9	0,7	1,4	0,9	1,1
<b>FP N° 9</b>	154,4	0,1	0,6	0,9	1,6
<b>FP N° 10</b>	159,4	0,4	0,8	0,8	1,2
<b>FP N° 11</b>	167,0	0,5	0,8	1,3	0,9
<b>FP N° 12</b>	170,8	0,4	0,8	0,5	0,3
<b>FP N° 13</b>	172,1	0,2	1,2	1,5	1,6
<b>FP N° 14</b>	173,1	0,7	1,3	2,3	2,5
<b>FP N° 15</b>	175,9	0,7	1,3	2,7	2,9
<b>FP N° 16</b>	181,0	0,6	1,1	2,5	2,6
<b>FP N° 17</b>	183,9	0,7	0,8	3,6	3,6
<b>FP N° 18</b>	189,1	0,5	0,7	2,6	2,6
<b>FP N° 19</b>	190,6	0,2	0,7	3,9	3,8
<b>FP N° 20</b>	195,1	0,3	0,6	3,2	3,2
<b>FP N° 21</b>	197,0	0,3	0,7	4,8	4,6
<b>AAD(%)</b>		<b>0,8</b>	<b>1,3</b>	<b>2,9</b>	<b>3,1</b>

D'après les résultats du **Tableau 5.3.** la méthode proposée a donné les plus faibles écarts pour la plupart des fractions, comparativement aux autres méthodes de calcul. Donc la corrélation de contribution de groupes avec interactions établie pour les hydrocarbures purs s'appliquent aussi aux fractions pétrolières légères.

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 5.3.**





**Figure 5.3.** Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions légères

### 5.3.2. Fractions moyennes et lourdes - Détermination des chaleurs spécifiques des fractions pétrolières dont la composition détaillée n'est pas connue

#### A. Introduction

La deuxième partie de notre étude est consacré aux fractions pétrolières moyennes et lourdes issues de la distillation TBP du brut Algérien.

Pour ce type de fractions dont la composition quantitative et qualitative est non disponible. Cela signifie que la règle d'additivité classique n'est pas applicable dans ce cas. En effet, nous nous sommes basés sur la méthode de caractérisation dite P.N.A (Paraffines, Naphtènes et Aromatiques). Cette méthode est basée sur les hypothèses des pseudocomposants et de l'additivité des chaleurs spécifiques. Une fraction pétrolière est assimilée à un mélange ternaire composé d'une n-paraffine, d'un naphène (n-alkylcyclohexane) et d'un aromatique (n-alkylbenzène), ayant les mêmes masses molaires ou bien les mêmes températures d'ébullitions que la fraction pétrolière. La chaleur spécifique moyenne de la fraction est déduite ensuite à partir de la relation suivante :

$$C_p = C_{pP} * X_P + C_{pN} * X_N + C_{pA} * X_A \quad (5.3)$$

$C_{pP}$ ,  $C_{pN}$  et  $C_{pA}$  chaleurs spécifiques des hydrocarbures de type paraffines, naphènes et aromatiques.

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$ : Fractions molaires en hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques, déterminés d'une manière empirique par l'une des corrélations donnant la composition PNA. Par exemple celle de Riazi-Daubert:

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

$$X_p = 373,87 - 408,29SpGr + 1,4772m \quad (5.4)$$

$$X_N = -150,27 + 210,152SpGr - 2,388m \quad (5.5)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_p) \quad (5.6)$$

Avec :

$$m = M(n - 1,475) \quad (5.7)$$

$n$  : indice de réfraction à 20 °C.

$SpGr$  : spécifique gravité.

$M$  : la masse molaire de la fraction pétrolière

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

$$X_p = 198,42 - 27,722Ri - 15,643CH \quad (5.8)$$

$$X_N = 59,77 - 76,1745Ri + 6,8048CH \quad (5.9)$$

$$X_A = 100 - (X_N + X_p) \quad (5.10)$$

avec :

$$Ri = n - \frac{d}{2} \quad (5.11)$$

$CH$  : rapport massique carbone/hydrogène ;

$Ri$  : la réfractivité intercepte ;

$d$  : densité à 20°C.

Nous adoptons la démarche décrite précédemment, nous avons dans un premier lieu calculer les compositions PNA pour les fractions moyennes et lourdes des chaleurs spécifiques et dans un second lieu, nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudos composants (hydrocarbure hypothétique) pour leurs estimations.

Les chaleurs spécifiques  $C_{pP}$ ,  $C_{pN}$  et  $C_{pA}$  sont calculées à partir des corrélations de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires établies dans le cas des hydrocarbures purs.

Dans les **Tableaux 5.4.** et **5.5.**, nous avons reporté les compositions PNA et les valeurs des atomes de carbone des n-paraffines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes de chaque fraction calculées par les corrélations de Riazi-Daubert (1986 et 1987) respectivement des fractions moyennes et lourdes.

**Tableau 5.4.** Compositions PNA et nombres de carbone des pseudocomposants des fractions moyennes du brut Algérien

M	Xp	Xn	Xa	n C para	n C naph	n C arom
135,14	49,70	24,15	26,15	10	10	10
138,22	49,36	24,34	26,30	10	10	10
141,03	48,27	24,62	27,11	10	10	10
143,94	47,41	24,84	27,75	10	10	11
146,96	46,49	25,15	28,36	10	10	11
150,03	45,32	25,60	29,08	11	11	11
153,15	44,26	26,02	29,73	11	11	11
156,38	43,70	26,24	30,06	11	11	12
159,69	43,43	26,36	30,21	11	11	12
163,01	42,74	26,67	30,59	11	12	12
166,21	41,76	26,95	31,29	12	12	12
170,37	39,21	27,20	33,59	12	12	13
177,27	38,25	27,52	34,22	13	13	13
183,15	36,31	27,11	36,58	13	13	13
190,01	35,82	26,82	37,36	13	14	14
196,70	34,20	26,74	39,06	14	14	14

**Tableau 5.5.** Compositions PNA et nombres de carbone des pseudocomposants des fractions lourdes du brut Algérien

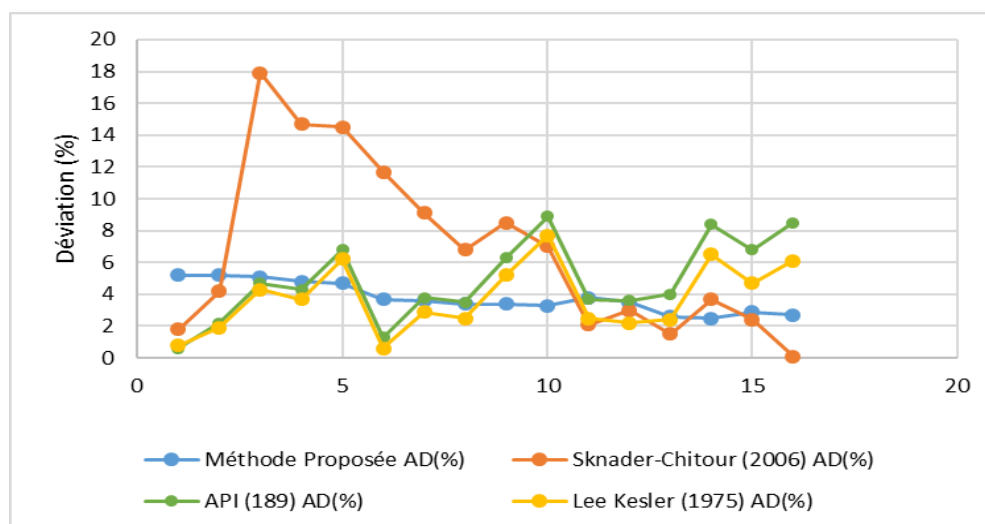
M	Xp	Xn	Xa	n C par	n C naph	n C arom
202,83	69,53	22,48	7,99	14	14	15
210,50	69,87	22,32	7,81	15	15	16
218,34	69,98	22,31	7,71	15	16	16
224,56	68,28	23,07	8,65	16	16	16
230,94	66,85	23,67	9,48	16	16	17
237,57	65,95	23,96	10,09	17	17	17
245,80	66,41	23,73	9,86	17	18	18
254,11	66,68	23,60	9,71	18	18	19
262,73	66,83	23,86	9,31	19	19	19
270,44	65,77	24,30	9,93	19	19	20
275,09	65,44	24,13	10,43	19	20	20
279,31	65,43	24,16	10,41	20	20	20

En se basant sur la masse molaire. Nous avons regroupé dans le **Tableau 5.6.** les résultats obtenus pour les 16 fractions moyennes du pétrole brut Algérien.

**Tableau 5.6.** AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières moyennes

	Méthode établie	AD (%)	Skander-Chitour(2004)	AD (%)	API (1983)	AD (%)	Lee-Kesler (1975)	AD (%)
FP N° 22	222,423	5,2	215,26	1,8	210,11	0,6	209,66	0,8
FP N° 23	222,210	5,2	220,1	4,2	215,95	2,2	215,21	1,9
FP N° 24	221,421	5,1	248,44	17,9	220,67	4,7	219,75	4,3
FP N° 25	226,853	4,8	248,45	14,7	225,81	4,3	224,66	3,7
FP N° 26	226,348	4,7	247,72	14,5	231,03	6,8	229,64	6,2
FP N° 27	241,614	3,7	260,27	11,7	236,01	1,3	234,39	0,6
FP N° 28	240,878	3,6	253,69	9,1	241,22	3,8	239,35	2,9
FP N° 29	247,159	3,4	255,27	6,8	247,3	3,5	245,1	2,5
FP N° 30	247,010	3,4	259,21	8,5	253,93	6,3	251,36	5,2
FP N° 31	246,672	3,3	255,4	7,0	260,07	8,9	257,15	7,7
FP N° 32	265,804	3,8	261,42	2,1	265,66	3,7	262,43	2,5
FP N° 33	271,360	3,5	270,09	3,0	271,58	3,6	268,02	2,2
FP N° 34	281,295	2,6	278,28	1,5	285,13	4,0	280,73	2,4
FP N° 35	279,553	2,5	282,94	3,7	295,68	8,4	290,58	6,5
FP N° 36	298,919	2,9	297,51	2,4	310,34	6,8	304,24	4,7
FP N° 37	305,754	2,7	297,33	0,1	322,89	8,5	315,89	6,1
<b>AAD (%)</b>		<b>3,8</b>		<b>6,8</b>		<b>4,8</b>		<b>3,8</b>

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 5.4**.



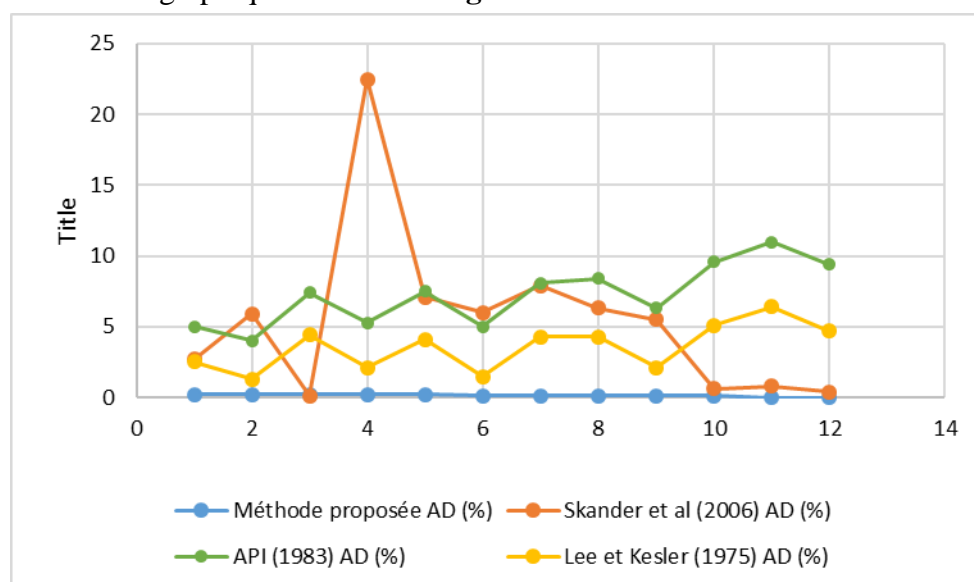
**Figure 5.4.** Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières moyennes.

Le **Tableau 5.7** regroupe les résultats obtenus par notre méthode (en se basant sur la masse molaire) et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique des fractions lourdes du pétrole brut.

**Tableau 5.7.** AAD (%) enregistrées par la méthode proposée et d'autres méthodes de la littérature pour le calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières lourdes

	Méthode établie	AD (%)	Skander-Chitour(2004)	AD (%)	API (1983)	AD (%)	Lee-Kesler (1975)	AD (%)
<b>FP N° 38</b>	318,854	0,2	309,59	2,7	334,15	5,0	326,27	2,5
<b>FP N° 39</b>	337,214	0,2	318,12	5,9	351,42	4,0	342,28	1,3
<b>FP N° 40</b>	342,300	0,2	342,67	0,1	368,54	7,4	358,09	4,4
<b>FP N° 41</b>	357,573	0,2	438,94	22,5	377,1	5,3	365,82	2,1
<b>FP N° 42</b>	359,057	0,2	334,12	7,1	386,69	7,5	374,46	4,1
<b>FP N° 43</b>	379,373	0,1	356,94	6,0	398,92	5,0	385,55	1,5
<b>FP N° 44</b>	387,331	0,1	418,32	7,9	419,12	8,1	404,19	4,3
<b>FP N° 45</b>	404,938	0,1	379,76	6,3	439,18	8,4	422,65	4,3
<b>FP N° 46</b>	425,972	0,1	402,57	5,5	453,06	6,3	435,25	2,1
<b>FP N° 47</b>	427,712	0,1	425,39	0,6	468,94	9,6	449,73	5,1
<b>FP N° 48</b>	433,304	0,0	436,84	0,8	481,13	11,0	460,85	6,4
<b>FP N° 49</b>	448,359	0,0	446,36	0,4	490,52	9,4	469,45	4,7
<b>AAD (%)</b>		<b>0,1</b>		<b>5,5</b>		<b>7,2</b>		<b>3,6</b>

La comparaison des écarts enregistrés par quelques méthodes de calcul avec notre corrélation est illustrée graphiquement sur la **Figure 5.5**.



**Figure 5.5.** Comparaison entre différentes méthodes de calcul de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K des fractions pétrolières lourdes.

### 5.3.3. Interprétation des résultats

L'application de la corrélation établie pour les hydrocarbures purs pour l'estimation de la chaleur spécifique des 28 fractions moyennes et lourdes (N° : 22-49) du pétrole brut en utilisant la méthode de caractérisation P.N.A en se basant sur la masse molaire, a donnée des résultats acceptables comparativement aux corrélations de la littérature, donc nous pouvons dire que la corrélation établie s'appliquent aussi aux fractions moyennes et lourdes. Une exception la corrélation de Lee- Kesler pour les fractions moyennes est de même ordre que notre corrélation établie.

Pour cela on peut conclure que la corrélation établie permette une meilleure estimation de la chaleur spécifique en J/mol.K à 298,15 K comparées aux méthodes conventionnelles citées dans la littérature. Les résultats obtenus présentent de faibles écarts par rapport aux données expérimentales et ceci pour les mélanges binaires, mélanges ternaires et les fractions pétrolières.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*

---

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans le cadre de notre étude, nous avons élaboré deux nouvelles approches de calcul.

Dans la première, nous avons proposé une équation généralisée en fonction de la température, pour la prédiction de la chaleur spécifique des hydrocarbures purs appartenant aux familles des n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Les paramètres de ces équations ont été corrélés en se basant, sur la méthode de contribution de groupes avec interactions intramoléculaires. Pour ce faire nous avons opté pour la démarche qui a consisté en fait, en une collecte de données des chaleurs spécifiques à partir des banques de données (TRC, DIPPR et API). Puis, nous avons défini les groupements structuraux susceptibles d'apporter une contribution à la propriété du corps pur, et les termes d'interactions entre ces mêmes groupements et leur milieu environnant, et enfin une sélection d'une meilleure équation qui fournisse de faibles écarts par rapport aux données expérimentales parmi une vingtaine d'équations toutes issues de la procédure de régression multilinéaire effectuée par l'algorithme de Marquardt-Levenberg. Les résultats obtenus ont montré que l'introduction des termes dus aux interactions intramoléculaires des groupements constitutifs des molécules des substances considérées diminue d'avantage les déviations moyennes standards.

Comparées à d'autres méthodes recommandées dans la littérature à des différentes températures, nos corrélations ont enregistré de meilleurs résultats et s'avèrent recevables en termes de performance. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle permette d'accéder à la chaleur spécifique des hydrocarbures à n'importe quelle température du domaine considéré et ceci quelque soit la structure chimique.

La seconde approche avait pour but d'appliquer la corrélation déjà établie aux mélanges binaires et ternaires. Pour ce faire, nous avons été amenés à estimer par la méthode de contribution de groupes avec interactions la chaleur spécifique à 298,15K de chaque constituant et appliquer par la suite la règle de mélange adéquate afin de déduire la chaleur spécifique du mélange. De la même manière et à partir des chaleurs spécifiques portées sur les tables des banques (TRC et DIPPR), nous avons pu déduire les chaleurs spécifiques des mélanges dites de « référence », et par rapport auxquelles les déviations moyennes sont calculées.



La comparaison de notre méthode établie et celles disponibles dans la littérature a montré que les écarts obtenus par la méthode de contribution de groupes avec interactions ont diminué par rapport à ceux obtenus par les autres méthodes empiriques. En dernier lieu, nous nous sommes attachés à appliquer la corrélation établie aux fractions pétrolières légères, moyennes et lourdes. Nous avons montré que les résultats obtenus sont acceptables par rapport d'autres corrélations de la littérature.

**N**ous pensons que la méthode proposée possède un intérêt dans la prédiction de la propriété thermodynamique « *chaleur spécifique* », elle évite probablement à l'ingénieur pétrolier le recours aux expérimentations qui sont souvent complexes et onéreuses et elle s'ajoute ainsi à la liste des méthodes empiriques qui visent à approcher les propriétés des hydrocarbures et de leurs mélanges. Comme perspectives et suite à ce travail nous proposons d'entamer d'autres propriétés tout en prenant en considération et les contributions dus aux interactions *intramoléculaires* et les contributions régies par les cohésions *intermoléculaires*.

*RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES*

---

## Publications scientifiques

### A

Adamou, N. Skander, Chitour, C. E., (2004). *Revue Oil & Gas Science and Technologie, Revue de l'Institut français du pétrole*, vol.59, N°3, 297-302.

Ambrose, D., (1980). National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 107.

Avaullee, L., Trassy, L., Neau, E., Jaubert, J.N., (1997). *Fluid Phase Equilibria*, 139, 155-170.

### B

Benedict, M., Webb, G.B., Rubin, L.C., (1940). *J. Chem. Phys.* 8 334-345.

Benson S.W., Buss J.H., *J. Chem. Phys.* (1958). 29, 546.

### C

Constantinou, L., Gani, R., (1994). *Aiche Journal*, vol 40, n°10, 1697-1710.

Constantinou, L., Gani, R., O'Connell, J. P., (1995). *Fluid Phase Equilibria*, 103, 11-22.

### D

Derr, E.L., Deal, C.H., (1969). *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser 3*.

### E

El Hadi, D., Souahi, F., Chitour, C.E., (1994). *Première Conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, Marrakech, Maroc, du 4 au 6 mai.

### F

Fallon, J. F., Watson, K. M., (June 7, 1944). *Naill. Petrol. News, Tech. Sec.*

Fredenslund, A. R., Jones, J., Prausnitz, M., (1975). *AICHE J.* 21 1086-1099.

Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., (1977). *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Elsevier, Amsterdam.

### H

Horvath A.L., (1992). *Molecular Design*, Elsevier, Amsterdam.

## Références Bibliographiques

---

### J

Joback, K.G., Reid, R.C., (1987). Chem. Eng. Comm., 57:233-243.

### K

Kay, W.B., (1936). Ind. Eng. Chem., 28, 1014-1019.

Kay, W.B., (1947). J. Am. Chem. Soc., 69, 1273-1277.

Kesler, M.G., Lee, B.I., (1976). Hydrocarbon Processing, 55, 3, 153-158.

Klincewicz, K.M., Reid, R.C., (1984). Aiche Journal, vol.30, N°1, 137-142.

Kousksou, T., Jamil,A., Zerouali,Y, (2006). Thermochimica Acta, 448 123-140

### L

Lee, B.I., Kesler, M.G., (1975). Aiche Journal, 21, 510-527.

Lydersen, A.L., (1955). Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Engineering Experimental Station Rept.3.

### P

Patel , A., Teja, B., (1982). Chem. Eng. Sci., vol.37, n°3, 463.

Peneloux, A., Rauzy, E., (1982). Fluid Phase Equilibria, 8, 7.

Peng, D. Y., Robinson, D. B., (1976). Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59.

Pitzer, K. S., Lippmann, D.Z., Curl, Jr. R. F., Huggins, C.M., Petersen, D.E., (1955). J. Am. Chem. Soc., 77, 3433.

### R

Rebas.O., Boutra.B., Skander.N., Chitour.C.E., (2015). Can. J. Chem. Eng. DOI: 10.1002/cjce.22343.

Rebas.O., Zait. H., Skander.N., Chitour E. C., (2011). J. Petrol. Gas Eng,2 ,132.

Redlich, O., Kwong, J. N. S., (1949). Chem. Rev., 44, 233.

Rihani, D.N., Doraiswamy, L.K., (1965). Ind. Eng. Chem. Fund., vol.4, N°1,17.

### S

Skander, N., Chitour, C. E., (2002). Revue Oil & Gas Science and Technologie,- Revue de l'Institut français du pétrole, vol.57, N°4, 369-376.

## *Références Bibliographiques*

Skander, N., Chitour, C. E., (2003). *Revue Sciences et Technologies des Hydrocarbures*-revue du CRD, vol.4, N°1, 44-52.

Skander, N., Chitour, C. E., (2003). *Journal de la société algérienne de chimie*, vol.13, N°2, 141-150.

Skander, N., Chitour, C. E., (2003). *Journal de la société algérienne de chimie*, vol.13, N°2, 151-161.

Soave, G., (1972). *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197.

### **T**

Tochigi, K. B., Lu, C.Y., Ochi, K., Kojima, K., (1981). *AIChE J.* 27 1022-1024.

### **V**

Valderrama, J.O. (2003). *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 1603-1618.

Van der Waals, J. D., (1873). *Doctoral Dissertation*, Leiden, Holland.

### **W**

Watson, K.M., Nelson, E.F., Murphy, G.B., (1937). *Ind. And Eng. Chem.*, 27, 1460.

Watson, K.M., Nelson, E.F., (1933). *Ind. Eng. Chem.*, vol.25, N°8, 880.

Wilson, G.M., Deal, C.H., (1962). *Ind. Eng. Fundam.* 1 20-23.

## *Bases de données*

American Petroleum Institute, (1983), *Technical Data Book*, Washington, D.C.

American Petroleum Institute, (1988), *Technical Data Book*, Washington, D.C.

DIPPR, (1995), *Design Institute of Chemical Engineers, Data Compilation of pure Compound Properties.*

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

# Références Bibliographiques

## Ouvrages et thèses

### A

AFNOR. – « *Produits pétroliers et lubrifiants* ». Tome 1 : *Combustibles liquides*. 825 p. Tome 2 : *Lubrifiants et huiles industrielles*. 827 p. Tome 3 : *Combustibles gazeux. Liants hydrocarbonés. Mesurage. Terminologie. Divers*. 667 p. 8e édition. 1992.

ASTM, (1981). "*Annual Book of ASTM Standards*", Part 23, ASTM, Philadelphia, PA.

ASTM. – "*Annual book of ASTM standards petroleum products, lubricants and fossil fuels*". Vol. 05.01 : 996 p ; vol. 05.02 : 1 020 p. ; vol. 05.03 : 1 196 p ; Gaseous fuels, coal and coke. Vol 05.05 : 509 p. 1996. ASTM.

### B

Bouamra, F., (1990). "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières lourdes*", Thèse de Magister sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

### C

Chitour, C.E., (1983). "*Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières*", Edition OPU, Tome 2, Alger.

Chitour, C.E., (1998). "*Thermodynamique des fluides réels*", Edition OPU, volume 2.

Coustet, C., (2003). "*Caractérisation du comportement rhéologique des bruts lourds en vue de l'optimisation de leur transport*", thèse de doctorat de l'université de Bretagne Occidentale, Brest.

### E

Edmister, W. C., Lee, B. I., (1986). "*Applied Hydrocarbon Thermodynamics*", volume 1, Second Edition, Houston, Gulf Publishing Company.EIA,

### F

## Références Bibliographiques

---

Favennec, J. P., (2003). "*Les perspectives énergétiques mondiales, le rôle du raffinage dans la satisfaction des besoins d'énergie*", 1<sup>er</sup> Séminaire International sur l'évolution de l'industrie du raffinage, Boumerdès, 19-20 mai.

### G

Guibet, J.C., Faure, E., « *Carburants et moteurs. Technologies-Énergie-Environnement* ». 830 p. 1997. Éditions Technip.

Grand Dictionnaire Encyclopédique Larousse, 1984. Librairie Larousse, Tomes 7, 8, 9 et 10.

### K

Kitous.O., (1990). "*Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières*". Thèse de Magister à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique.Alger.

### M

Maxwell, J.B., (1961). "*Data Book on Hydrocarbon*", ed. Van Nostrand.

Merghache, S., (1995). "*Contribution à l'étude analytique de pétroles bruts à partir de corrélations- Application au pétrole brut HRS162*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

### N

Nelson, W.L., (1958). "*Petroleum Refinery Engineering*", Ed. Mc Graw Hill.

Normand, X., (1977). « *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole* », tome 1, édition Technip.

### P

Pedersen, K.S., Fredenslund, Aa., Thomassen, P., (1989). "*Properties of oils and natural gases*", Houston, Gulf Publishing Company.

## Références Bibliographiques

---

### R

---

- Rebas,O., (2016). « *Évaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par les méthodes de contribution de groupes avec interactions moléculaires* ». 282 p. Thèse de Doctorat : génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., (1988). "*The properties of gases and liquids*", 4<sup>ème</sup> Edition, McGraw- Hill.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., (1977). "*The properties of gases and liquids*", 3<sup>ème</sup> Edition, McGraw- Hill.

### S

---

- Sarmant, J.P., (1981). "*Dictionnaire de Physique*", Edition Hachette.
- Skander.N., (1997). "*Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par la méthode de contribution de groupe*". Thèse de magistère sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.
- Skander.N., (2004). "*Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyse et pas corrélations*". Thèse de doctorat sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

### V

---

- Vidal, J., (1997). "*Thermodynamique-Application au Génie Chimique et à l'industrie pétrolière*", Publication de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris.

### W

---

- Wauquier, J.P., (1994). "*Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication*", Publications de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, Tome 1.
- Wuithier, P., (1972). « *le Pétrole: Raffinage et Génie Chimique*», Tome 1, ed.Technip.

### Z

---

- Zidelkheir, B., (1993). "*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 sous la direction du Professeur C.E. Chitour. Département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.



# *Annexes*

---

Tableau 1.1. Mélanges binaires

n° mélange	Composé 1	X <sub>1</sub> (%)	Composé 2	X <sub>2</sub> (%)
1	Heptane	35	Tridecane	65
2	Heptane	60	Pentadecane	40
3	Décane	50	Tridecane	50
4	Décane	25	Tridecane	75
5	Décane	50	Pentadecane	50
6	Décane	90	Pentadecane	10
7	Décane	90	Heptadecane	10
8	Tridecane	60	Pentadecane	40
9	Tridecane	90	Pentadecane	10
10	Tridecane	65	Nonadecane	35
11	Pentadecane	35	Pentadecane	65
12	Pentadecane	80	Heptadecane	20
13	Pentadecane	50	Heptadecane	50
14	Heptane	20	Pentadecane	80
15	Nonadecane	75	Pentadecane	25
16	cyclobutane, methyl-	25	n-hexylcyclopentane	75
17	cyclobutane, methyl-	50	cyclopentane, tetradecyl-	50
18	1,1-diméthylcyclopropane	55	n-hexylcyclopentane	45
19	1,1-diméthylcyclopropane	20	n-hexylcyclopentane	80
20	1,1-diméthylcyclopropane	80	n-hexylcyclopentane	20
21	1,1-diméthylcyclopropane	30	cyclopentane, tetradecyl-	70
22	1,1-diméthylcyclopropane	80	cyclopentane, tetradecyl-	20
23	ethylcyclobutane	35	n-hexylcyclopentane	65
24	n-hexylcyclopentane	55	hexadecylcyclopentane	45
25	undecylcyclopentane	25	cyclobutane, methyl-	75
26	isopropylbenzene	25	butylbenzene	75
27	isopropylbenzene	85	butylbenzene	15
28	propylbenzene	60	benzene, undecyl-	40
29	isopropylbenzene	50	benzene, pentadecyl	50
30	isopropylbenzene	90	benzene, pentadecyl	10
31	isopropylbenzene	75	benzene, pentadecyl	25
32	isopropylbenzene	55	propylbenzene	45
33	isopropylbenzene	20	propylbenzene	80
34	isopropylbenzene	85	propylbenzene	15
35	isopropylbenzene	60	butylbenzene	40
36	1,1-diméthylcyclopropane	60	Pentadecane	40
37	1,1-diméthylcyclopropane	30	Pentadecane	70
38	1,1-diméthylcyclopropane	90	Pentadecane	10
39	Décane	55	cyclopentane, tetradecyl-	45
40	Pentadecane	75	cyclopentane, tetradecyl-	25
41	Tridecane	40	1,1-diméthylcyclopropane	60
42	Tridecane	15	1,1-diméthylcyclopropane	85
43	Tridecane	75	1,1-diméthylcyclopropane	25
44	Nonadecane	40	cyclopentane, tetradecyl-	60
45	1,1-diméthylcyclopropane	70	Nonadecane	30
46	Décane	45	1,1-diméthylcyclopropane	55
47	Décane	15	1,1-diméthylcyclopropane	85
48	Décane	80	1,1-diméthylcyclopropane	20

49	Tridecane	45	n-hexylcyclopentane	55
50	Tridecane	65	n-hexylcyclopentane	35
51	n-hexylcyclopentane	50	Décane	50
52	n-hexylcyclopentane	85	Pentadecane	15
53	n-hexylcyclopentane	85	Heptadecane	15
54	hexadecylcyclopentane	25	Nonadecane	75
55	undecylcyclopentane	50	Pentadecane	50
56	isopropylbenzene	70	Pentadecane	30
57	isopropylbenzene	30	Pentadecane	70
58	isopropylbenzene	50	Pentadecane	50
59	isopropylbenzene	75	Nonadecane	25
60	butylbenzene	65	Heptadecane	35
61	Décane	40	isopropylbenzene	60
62	Décane	15	isopropylbenzene	85
63	Décane	75	isopropylbenzene	25
64	Tridecane	45	butylbenzene	55
65	butylbenzene	55	Décane	45
66	Tridecane	45	isopropylbenzene	55
67	Tridecane	40	propylbenzene	60
68	Décane	50	propylbenzene	50
69	Nonadecane	30	propylbenzene	70
70	isopropylbenzene	90	Heptadecane	10
71	Heptadecane	30	butylbenzene	70
72	butylbenzene	45	Pentadecane	55
73	isopropylbenzene	85	Heptane	15
74	propylbenzene	75	Heptane	25
75	propylbenzene	35	Heptadecane	65
76	isopropylbenzene	60	cyclopentane, tetradecyl-	40
77	1,1-dimethylcyclopropane	50	butylbenzene	50
78	1,1-dimethylcyclopropane	20	butylbenzene	80
79	1,1-dimethylcyclopropane	80	butylbenzene	20
80	1,1-dimethylcyclopropane	60	benzene, undecyl-	40
81	propylbenzene	20	n-hexylcyclopentane	80
82	propylbenzene	80	n-hexylcyclopentane	20
83	cyclopentane, tetradecyl-	70	benzene, pentadecyl	30
84	isopropylbenzene	80	1,1-dimethylcyclopropane	20
85	isopropylbenzene	25	1,1-dimethylcyclopropane	75
86	isopropylbenzene	60	1,1-dimethylcyclopropane	40
87	butylbenzene	50	n-hexylcyclopentane	50
88	isopropylbenzene	60	n-hexylcyclopentane	40
89	n-hexylcyclopentane	45	propylbenzene	55
90	cyclobutane, methyl-	25	isopropylbenzene	75

Tableau 1.2. Mélanges ternaires

n° mélange	Composé 1	X <sub>1</sub> (%)	Composé 2	X <sub>2</sub> (%)	Composé 3	X <sub>3</sub> (%)
1	1,1-diméthylcyclopropane	40	éthylcyclobutane	35	n-hexylcyclopentane	25
2	1,1-diméthylcyclopropane	50	cyclopentane, tétradécyl-	10	undécylcyclopentane	40
3	Pentadécane	30	Tridécane	30	benzène, pentadécyl	40
4	Pentadécane	50	Tridécane	20	benzène, pentadécyl	30
5	Heptane	45	Décane	10	isopropylbenzène	45
6	isopropylbenzène	50	propylbenzène	35	benzène, pentadécyl	15
7	Heptane	35	benzène, pentadécyl	25	1,1-diméthylcyclopropane	40
8	Tridécane	30	1,1-diméthylcyclopropane	50	benzène, pentadécyl	20
9	Tridécane	20	1,1-diméthylcyclopropane	35	isopropylbenzène	45
10	Pentadécane	20	1,1-diméthylcyclopropane	50	benzène, pentadécyl	30
11	Heptane	39	Décane	34	Nonadécane	27
12	Décane	40	Pentadécane	20	Heptane	40
13	1,1-diméthylcyclopropane	30	isopropylbenzène	40	Heptane	30
14	Pentadécane	15	1,1-diméthylcyclopropane	40	isopropylbenzène	45
15	éthylcyclobutane	25	benzène, undécyl-	40	Décane	35
16	Décane	25	isopropylbenzène	40	benzène, undécyl-	35
17	Décane	30	1,1-diméthylcyclopropane	35	éthylcyclobutane	35
18	Tridécane	25	1,1-diméthylcyclopropane	40	éthylcyclobutane	35
19	Tridécane	20	isopropylbenzène	45	benzène, undécyl-	35
20	Tridécane	20	benzène, undécyl-	40	propylbenzène	40
21	Pentadécane	10	éthylcyclobutane	70	benzène, undécyl-	20
22	Pentadécane	5	1,1-diméthylcyclopropane	30	propylbenzène	65
23	isopropylbenzène	30	benzène, undécyl-	35	propylbenzène	35
24	isopropylbenzène	35	benzène, undécyl-	25	Heptane	40
25	isopropylbenzène	30	benzène, undécyl-	20	éthylcyclobutane	50
26	propylbenzène	35	benzène, undécyl-	20	undécylcyclopentane	45
27	isopropylbenzène	30	propylbenzène	60	Pentadécane	10
28	isopropylbenzène	30	propylbenzène	50	éthylcyclobutane	20
29	1,1-diméthylcyclopropane	35	éthylcyclobutane	40	propylbenzène	25
30	éthylcyclobutane	35	n-hexylcyclopentane	35	benzène, undécyl-	30
31	1,1-diméthylcyclopropane	25	éthylcyclobutane	35	isopropylbenzène	40
32	1,1-diméthylcyclopropane	35	Heptane	45	éthylcyclobutane	20
33	Décane	20	Tridécane	30	éthylcyclobutane	50
34	Heptane	45	Tridécane	20	éthylcyclobutane	35
35	Tridécane	30	Heptadécane	35	n-hexylcyclopentane	35

**Tableau 2.1.** Caractéristiques physico- chimiques du pétrole brut d'El Agreb

Caractéristiques	Valeurs
Densité à 15°C	0.7926
°API	46.8
Viscosité Cinématique , cSt	
à 20°C	2.00
à 37.8 °C	1.58
Tension de Vapeur Reid, Kg/cm <sup>2</sup>	0.950
Teneur en eau et sédiment, % vol	Nulle
Teneur en eau par extraction, % vol	Nulle
Point Eclair, Vase fermé, °C	<15
Soufre, %pds	0.0863

**Tableau 2.2.** Composition CPG de la fraction pétrolière FPN<sup>o</sup>4 issue de la distillation du brut d'El Agreb

N°	Constituants	% massiques
1	n-Butane	0.03
2	i-Pentane	0.15
3	n-Pentane	0.71
4	2,2-Diméthylbutane	0.03
5	2,3-Diméthylbutane	0.70
6	2-Méthylpentane	5.43
7	3-Méthylpentane	4.80
8	n-Hexane	30.46
9	2,2-Diméthylpentane	0.50
10	Méthylcyclopentane	8.51
11	2,4-Diméthylpentane	1.96
12	2,2,3-Triméthylbutane	0.19
13	Benzène	7.39
14	3,3-Diméthylpentane	0.38
15	Cyclohexane	12.49
16	2-Méthylhexane	6.91
17	2,3-Diméthylpentane	1.80
18	1,1-Diméthylcyclopentane	1.42
19	3-Méthylhexane	6.39
20	1-trans-3-Diméthylcyclopentane	1.46
21	1-cis-3-Diméthylcyclopentane	1.36
22	1-trans-2-Diméthylcyclopentane	2.23
23	n-Heptane	3.61
24	Méthylcyclohexane	0.80
25	2,2-Diméthylhexane	0.08
26	Ethylcyclopentane	0.04
27	Toluène	0.13
28	2,3-Diméthylhexane	0.06
	<b>Total</b>	<b>100.00</b>

**Tableau 2.3.** Caractéristiques des fractions étroites issues de la distillation TBP du brut d'El Agreb

Fractions	Interval-les (°C)	T <sub>mav</sub> (K)	d <sub>20</sub>	SpGr	Kuop	n <sub>20</sub>	T <sub>cg</sub> (K)	μ <sup>37.8°C</sup> (cSt)
FP N° 1	17.5-65	314.40	0.6379	0.6432	12.86	1.3720	-	-
FP N° 2	65-70	340.65	0.6800	0.6851	12.40	1.3925	-	-
FP N° 3	70-75	345.65	0.6944	0.6994	12.21	1.3994	-	-
FP N° 4	75-80	350.65	0.703	0.7080	12.12	1.4032	-	-
FP N° 5	80-85	355.65	0.7043	0.7092	12.15	1.4041	-	-
FP N° 6	85-90	360.65	0.7049	0.7098	12.20	1.4045	-	-
FP N° 7	90-95	365.65	0.7067	0.7116	12.22	1.4049	-	-
FP N° 8	95-100	370.65	0.7200	0.7149	12.22	1.4068	-	-
FP N° 9	100-105	375.65	0.7274	0.7322	11.99	1.4154	-	-
FP N° 10	105-110	380.65	0.7282	0.7330	12.03	1.4176	-	-
FP N° 11	110-115	385.65	0.7306	0.7354	12.04	1.4180	-	-
FP N° 12	115-120	390.65	0.7311	0.7359	12.08	1.4184	-	-
FP N° 13	120-125	395.65	0.7328	0.7376	12.11	1.4189	-	-
FP N° 14	125-130	400.65	0.7413	0.7460	12.02	1.4237	-	-
FP N° 15	130-135	405.65	0.7461	0.7508	11.99	1.4268	-	-
FP N° 16	135-140	410.65	0.7478	0.7525	12.02	1.4272	-	-
FP N° 17	140-145	415.65	0.7496	0.7542	12.04	1.4277	-	-
FP N° 18	145-150	420.65	0.7547	0.7593	12.00	1.4296	-	-
FP N° 19	150-155	425.65	0.7595	0.7640	11.98	1.4328	-	-
FP N° 20	155-160	430.65	0.7651	0.7696	11.94	1.4361	-	-
FP N° 21	160-165	435.65	0.7674	0.7719	11.95	1.4378	-	-
FP N° 22	165-170	440.65	0.7727	0.7771	11.91	1.4406	-	-
FP N° 23	170-175	445.65	0.7735	0.7779	11.94	1.4413	-	-
FP N° 24	175-180	450.65	0.7768	0.7813	11.94	1.4432	-	-
FP N° 25	180-185	455.65	0.7794	0.7839	11.94	1.4448	-	-
FP N° 26	185-190	460.65	0.7821	0.7865	11.95	1.4461	-	-
FP N° 27	190-195	465.65	0.7853	0.7897	11.94	1.4473	-	-
FP N° 28	195-200	470.65	0.7882	0.7926	11.94	1.4484	-	-
FP N° 29	200-205	475.65	0.7897	0.7941	11.96	1.4492	-	-
FP N° 30	205-210	480.65	0.7904	0.7948	11.99	1.4498	-	-
FP N° 31	210-215	485.65	0.7922	0.7966	12.00	1.4505	-	-
FP N° 32	215-220	490.65	0.7951	0.7995	12.00	1.4518	-	-
FP N° 33	220-230	498.15	0.8038	0.8081	11.93	1.4562	-	-
FP N° 34	230-240	508.15	0.8065	0.8108	11.97	1.4575	-	-
FP N° 35	240-250	518.15	0.8145	0.8187	11.93	1.4628	-	-
FP N° 36	250-260	528.15	0.8169	0.8211	11.98	1.4650	250	2.43
FP N° 37	260-270	538.15	0.8229	0.8271	11.96	1.4682	252	2.73
FP N° 38	270-280	548.15	0.831	0.8352	11.92	1.4736	253	3.06
FP N° 39	280-290	558.15	0.8319	0.8361	11.98	1.4742	261	3.54
FP N° 40	290-300	568.15	0.8338	0.8380	12.02	1.4747	264	4.18
FP N° 41	300-310	578.15	0.8463	0.8504	11.92	1.4807	267	5.89
FP N° 42	310-320	588.15	0.8574	0.8615	11.83	1.4865	277	8.15
FP N° 43	320-330	598.15	0.8657	0.8698	11.78	1.4918	283	-
FP N° 44	330-340	608.15	0.8662	0.8703	11.84	1.4924	286	-
FP N° 45	340-350	618.15	0.8676	0.8717	11.89	1.4932	288	-
FP N° 46	350-360	628.15	0.8755	0.8795	11.84	1.4945	-	-
FP N° 47	360-370	638.15	0.8817	0.8858	11.82	1.4968	-	-
FP N° 48	370-375	645.65	0.8863	0.8904	11.81	1.5027	-	-
FP N° 49	375-380	650.65	0.8884	0.8925	11.81	1.5035	-	-