

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

## PROJET DE FIN D'ETUDES

Dirigé par : Pr .C.E. CHITOUR

Présenté par : H. ZAIT

### THEME

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE  
GROUPES AVEC INTERACTIONS POUR LA PREDICTION DE L'ENTHALPIE DE  
VAPORISATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE**

#### Membres de jury :

Président :	M <sup>r</sup> T.AHMED ZAID	Maître de Conférence (E.N.P)
Rapporteurs :	M <sup>r</sup> C.E CHITOUR	Professeur (E.N.P)
	M <sup>lle</sup> O.REBAS	Magistère (E.N.P)
Examineur :	M <sup>r</sup> A.SELATNIA	Professeur (E.N.P)
Invitée :	M <sup>lle</sup> N.SKANDER	Docteur d'Etat (CRD)

*PROMOTION JUIN 2007*

Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités  
de recherche du  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles,  
sous la direction de  
Monsieur le Professeur *Chems Eddine Chitour*  
directeur de recherche.

## **REMERCIEMENTS**

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mon Dieu pour m'avoir donné l'esprit et les moyennes pour arriver à ce stade de connaissance.

Je remercie mes parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier leurs vie pour me permettre de gagner la mienne, mes remerciements vont également à mes frères et ma soeur qui ont été toujours à mes cotés durant tout mon parcours et mes amis pour leur aide et leurs encouragements.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur *C.E.CHITOUR*, pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche au sein de son équipe. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils mon, sans aucun doute, permis de conduire cette étude à terme. Qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il m'a apporté.

J'adresse mes remerciements particulières et sincères à *M<sup>lle</sup> O.REBAS* de m'avoir prodigué ses connaissances, m'avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

Mes remerciements vont aussi, à *Dr N. SKANDER* qui n'a économisé aucun effort pour me soutenir et m'aider.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur *T.AHMED ZAID*, maître de conférence à l'E.N.P, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *A.SELATNIA*, Professeur à l'E.N.P, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que tous les enseignants du département du génie chimique de l'école nationale polytechnique trouvent ici l'expression de mes sincères gratitude pour les efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour ma bonne formation.

Enfin, ma profonde sympathie va à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

**العنوان:** إنشاء علاقة تجريبية جديدة بمبدأ مساهمة المجموعات مع الأخذ بعين الاعتبار مبدأ التجاذب من أجل تقدير الحرارة اللازمة للتبخر للأجسام النقية و كذا تطبيقها على الخلائط و الأجزاء البترولية

**الملخص**

إن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إنشاء علاقة نظرية تسمح بتقدير الخاصية الفيزيائية الحرارة اللازمة للتبخر و هذا باستعمال مبدأ مساهمة المجموعات.

لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم ترشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة.

في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلة عملنا على تطبيقها على الخلائط الهيدروكربونية ذات تركيبات معلومة و أيضا على بعض الأجزاء البترولية.

**كلمات مفتاحية**

الحرارة اللازمة للتبخر - مبدأ مساهمة المجموعات - الأجسام النقية- الخلائط - الأجزاء البترولية

**Titre : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interaction pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation des corps purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières.**

### Résumé

Le but principal de cette étude est l'établissement d'une nouvelle corrélation pour prédire l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières, en utilisant le principe de contribution de groupes.

Dans la première partie, nous avons établi une corrélation permettant le calcul de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs, de type n-paraffines, iso paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques. Cette opération a nécessité le recueil des données des enthalpies de vaporisation en fonction de la température à partir de la DIPPR.

Une fois la corrélation établie, nous avons procédé dans une deuxième partie à son application aux mélanges de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions pétrolières.

### Mots clés :

L'enthalpie de vaporisation -contribution de groupe -corps purs- mélanges-fractions pétrolières.

**Title: Establishment of new correlation of group's contribution with interaction to predict the enthalpy the vaporisation of pure hydrocarbons and its application for mixtures and oil fractions.**

### Summary:

The main objective of this study is to establish a new correlation to predict the **enthalpy the vaporisation** of pure hydrocarbons and simple mixtures as well as oil fractions.

As a first step, we have established the correlation which allows us to calculate the **enthalpy the vaporisation** of the pure hydrocarbons which belong to: n-paraffin's, iso paraffin's, olefins, naphènes and aromatiques families.

Finally, we have applied the correlation to calculate the **enthalpy the vaporisation** of mixtures with known compositions and of oil fractions.

### Key words:

Enthalpy the vaporisation - correlation of group's contribution - pure hydrocarbons- mixtures- oil fractions.

**SOMMAIRE**

**Introduction générale**.....1

**Chapitre1**

**Le pétrole brut et les fractions pétrolières**

1. Introduction.....	2
2. Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières .....	2
A. Constituants purs.....	2
A.1. Les hydrocarbures.....	2
A.1.1. Hydrocarbures aliphatiques saturés (paraffiniques) .....	3
A.1.2. Hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes (naphténiques) .....	3
A.1.3. Hydrocarbures aromatiques.....	3
A.1.4. Hydrocarbures aliphatiques insaturés (les oléfines) .....	4
A.1.5 Autre hydrocarbures .....	4
A.2. Les composés autres que les hydrocarbures.....	4
A.2.1 Les composés organiques hétéro atomiques .....	4
1. Les composés soufrés.....	4
2. Les composés oxygénés .....	5
3. Les composés azotés.....	5
A.2.2. Les composés organométalliques.....	5
B. Autres composés chimiques complexes .....	5
B.1. Les asphaltènes.....	5
B.2. Les résines.....	5
3. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières .....	5
3.1. La distillation préparative de laboratoire (TBP).....	6
3.2. La distillation ASTM .....	7
3.2. La distillation simulée.....	7
4. Méthodes physico-chimiques de séparation.....	8
4.1. Méthodes chimiques.....	8
4.2 Méthodes physiques.....	8
4. 2. 1. Les méthodes spectrographiques.....	8
A. La spectrographie infrarouge.....	8
B. La spectrométrie ultraviolette.....	9
C. La spectrométrie de masse.....	10
5. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole.....	10
5.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	11
5.2. La chromatographie en phase liquide.....	12
5.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse.....	12

**Chapitre 2**

**Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures,  
leurs mélanges et les fractions pétrolières**

1. Introduction .....	13
2. Les propriétés thermiques.....	13
2.1. Température d'ébullition.....	13
3. Les propriétés de transport .....	14
3. 1. La densité à 20°C.....	14
3. 2. La tension superficielle .....	15
4. Les propriétés critiques.....	17
4.3.1. Température critique.....	18
4.3.2. Pression critique .....	18
4.3.3. Le volume critique .....	19
5. Les propriétés optiques .....	19
5. 1. Indice de réfraction .....	19
5. 2. Indice de corrélation.....	20
6. Les propriétés thermodynamiques.....	21
6. 1. La chaleur spécifique.....	21
7. Propriétés spécifiques .....	22
7. 1. Facteur de caractérisation Kuop .....	22
7. 2. Le facteur acentrique .....	23

**Chapitre 3**

**La chaleur latente de vaporisation**

1. Définition .....	25
2. Mesure expérimentale.....	25
3. Chaleur latente de vaporisation du corps purs .....	26
3.1. Corrélations .....	26
4. Chaleur latente de vaporisation des mélanges de corps purs .....	35
4.1 Chaleur latente de vaporisation d'un mélange de composition Connue.....	35
4.2. Chaleur latente azéotropique de vaporisation pour les mélanges azéotropique .....	35
4.3. Chaleur latente de vaporisation différentielle des mélanges d'hydrocarbures .....	36
5. Chaleur de vaporisation des fractions pétrolières .....	36
6. Conclusion .....	38

**Chapitre 4**  
**Etablissement de la nouvelle corrélation**

1. Introduction .....	39
2. Fondement thermodynamique.....	39
3. Démarche suivie.....	40
1 <sup>ère</sup> Etape : Collecte des données .....	40
2 <sup>ème</sup> Etape : Définition des groupements structuraux .....	41
3 <sup>ème</sup> Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.....	41
4 <sup>ème</sup> Etape : Etablissement des nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions.....	45
5 <sup>ème</sup> Etape : Sélection des nouvelles corrélations.....	46
6 <sup>ème</sup> Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes.....	48
4. Résultats obtenus par les méthodes de contribution de groupes.....	48
5. comparaison de notre méthode avec la corrélation de Pitzer.....	58
6. Exemple d'application .....	59
7. Conclusion .....	60

**Chapitre 5**  
**Application de la corrélation établie aux mélanges et aux fractions  
pétrolières**

1. Introduction.....	61
2. Application aux mélanges simple.....	61
2.1. Mélanges binaires.....	61
2.2. Mélanges ternaires.....	63
3. Application aux fractions pétrolières.....	65
3.1. Fractions légères.....	67
3.2. Fraction moyennes.....	68
3.2.1. En utilisant la caractérisation basée sur la masse molaire.....	68
3.2.1. En utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition.....	70
3.3. Fraction lourdes.....	71
3.2.1. En utilisant la caractérisation basée sur la masse molaire.....	71
3.2.1. En utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition.....	72
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>73</b>

**Bibliographie**

## NOTATIONS

$\Delta H_v$  : chaleur latente de vaporisation  
 $\Delta H_{vm}$  : l'enthalpie de vaporisation du mélange  
 $\Delta H_{vfp}$  : l'enthalpie de vaporisation de la fraction pétrolière  
 $\Delta H_{vi}$  : l'enthalpie de vaporisation du constituant i  
 $X_i$  : la fraction molaire du constituant i  
**AAD** : déviation absolue moyenne  
**TV** : tension de vapeur  
**TS** : tension superficielle  
**PA** : point d'aniline  
**Tc** : température critique  
**Tcm** : température critique du mélange  
**Tci** : température critique du constituant i  
**T<sub>pc</sub>** : température pseudo critique  
**P** : pression en mmHg  
**Pc** : pression critique  
**Pcm** : pression critique du mélange  
**Ppc** : pression pseudo critique  
**Pvap** : pression de vaporisation  
**Teb** : température d'ébullition  
**R** : la constants des gaz parfaits  
**Kuop** : facteur de caractérisation de Watson  
**d<sub>20</sub>** : densité à 20 °C  
**n<sub>20</sub>** : indice de réfraction à 20 °C  
**I** : indice de corrélation  
**MM** : masse molaire  
**SpGr** : specific-gravity  
**Cp** : capacité calorifique à pression constante

### **Lettres grecques :**

$\theta$  : propriété qui désigne dans notre cas les deux constantes A, B de l'équation générale  
 $\rho$  : masse volumique  
 $\omega$  : facteur acentrique

### **Indices :**

**A** : aromatique  
**N** : naphène  
**P** : paraffine  
**eb** : ébullition  
**c** : critique  
**i** : un constituant dans le mélange  
**mav** : mean average  
**mass** : masse  
**mel** : mélange  
**mol** : molaire



## INTRODUCTION GENERALE

Le marché est demandeur de produits pétroliers aux caractéristiques précises : gaz liquéfiés, essences, kérosène, gasoils, graisses ,l'essentiel est que les propriétés les plus importantes soient respectées, une analyse très fine doit être menée pour bien caractériser ces mélanges complexes en vue de les commercialiser.

La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières se révèle donc très importante pour la détermination de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées, parmi ces méthodes on distingue les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux et les méthodes utilisant les corrélations empiriques qui reposent sur les résultats de corrélations sur le comportement de mélanges d'hydrocarbures.

Depuis les années cinquante, de nombreuses études ont été menées dans le but de proposer des méthodes pour la prédiction des paramètres physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Parmi les méthodes existantes, celles qui ont connu le plus grand essor sont les méthodes basées sur le principe des états correspondants et celles utilisant la relation propriété-structure dites de contribution de groupes.

En effet, ce travail à pour objectif de mettre au point un nouveau modèle numérique pour la prédiction de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières, en fonction de la température

***CHAPITRE I***

**LE PETROLE ET LES FRACTIONS  
PETROLIERES**

## 1. Introduction :

Le pétrole brut est une huile minérale naturelle, de couleur très foncée, douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée, Il est issu de la décomposition de matières organiques végétales et animales. Ces particules se déposent en même temps qu'une sorte de boue. Le milieu d'accumulation est confiné : lac, lagunes, deltas ou lagons. Ce milieu étant peu oxygéné, des réactions réductrices transforment la matière organique en kérogène.

Au fur et à mesure du recouvrement de cet ensemble boue - kérogène, la transformation en hydrocarbures commence. Elle débute vers 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1500 à 2000 mètres. La vitesse de transformation augmente jusqu'à 100°C (3000m) puis, au-delà de cette limite, diminue lorsque la température augmente. Si l'enfouissement est supérieur à 4000m (soit plus de 150°C), il ne se forme plus que du méthane. En tout état de cause, ces transformations sont très lentes et nécessitent plusieurs millions d'années.

Le mot « pétrole », composé à partir des deux mots latins « petra » et « oleum », signifie littéralement « huile de pierre » : cette matière organique se trouve en effet dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide. Il existe également sous forme gazeuse ou solide.

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

## 2. Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières : [1]

### A. Constituants purs

Les pétroles bruts sont constitués par des mélanges complexes de corps purs, essentiellement des hydrocarbures

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.

### A.1. Les hydrocarbures

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles; leurs molécules ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène; elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure. Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence du carbone.

Les enchaînements moléculaires carbonés — carbonés peuvent être :

- soit réunis par une simple liaison.
- soit par des liaisons multiples, doubles, ou triples.

On peut citer trois grandes familles d'hydrocarbures : les hydrocarbures paraffiniques (alcane saturés), cycloparaffines (naphténiques) et aromatiques.

### A.1.1. Hydrocarbures aliphtiques saturés (paraffiniques) :

Ces hydrocarbures sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun de 0 à 3 atomes d'hydrogène (sauf pour le plus simple d'entre eux, le méthane: CH<sub>4</sub>). Chaque carbone est toujours lié à quatre autres atomes (soit carbone, soit hydrogène) ; leur formule générale est :

Ils peuvent être structurés en chaînes droites: ce sont les paraffines normales ou n-alcane, de formule développée:



Leur point d'ébullition s'élève avec le nombre d'atomes de carbone. Dans les premiers termes, l'addition d'un carbone augmente le point d'ébullition d'environ 25 °C ; cet incrément est ensuite plus faible. La masse volumique croît avec le poids moléculaire : 0,626 kg/l pour le pentane (5 atomes de carbone), 0,791 kg/l pour le pentacosane (25 atomes de carbone) ; elle reste toujours très inférieure à 1.

Un atome d'hydrogène (ou plusieurs) peut être substitué par un carbone ou une chaîne hydrocarbonée : ce sont les isoparaffines ou isoalcane ;

Ces branchements peuvent se situer à différents emplacements de la chaîne, d'où la possibilité, à nombre d'atomes de carbone égal, de molécules différentes, appelées isomères.

Exemples : le 2 méthyl-hexane et le 3 méthyl-hexane

Les iso paraffines ont un point d'ébullition inférieur à celui des normales paraffines à même nombre d'atomes de carbone.

### A.1.2. Hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes (naphténiques) :

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou partie du squelette carboné. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone.

Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (dite alkyle) droite ou ramifiée. On parle d'alkyl cyclopentane ou d'alkylcyclohexane.

La formule générale des cyclanes comprenant un seul cycle est C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. On trouve également des cyclanes constitués de 2, 3, 4 ... cycles accolés.

### A.1.3. Hydrocarbures aromatiques :

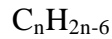
Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés présents en concentration élevée dans les parties lourdes des pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) sont des matières premières de la pétrochimie (ils contribuent également à augmenter l'indice d'octane d'une essence) alors que les homologues supérieurs sont en général néfastes (problèmes d'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activité de catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique

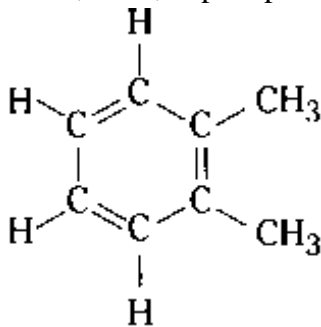


Il est souvent représenté par la présence d'un atome d'hydrogène à chaque sommet de l'hexagone, omis par convention.

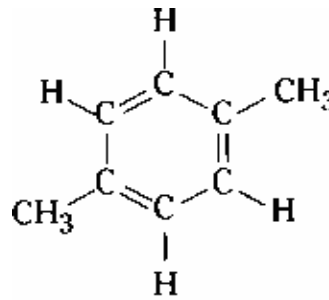
Leur formule générale est :



- Soit par des chaînes alkyles (que nous désignerons par R), (R étant égal à  $C_nH_{2n-1}$ ) pour donner des alkyl-aromatiques, où l'on définit les positions des substituants par les termes ortho, meta, et para par exemple le diméthyl benzène



Ortho xylène



Para xylène

- soit par d'autres aromatiques.

C'est ainsi qu'un deuxième cycle aromatique peut se substituer à deux hydrogènes adjacents pour donner des hydrocarbures polyaromatiques condensés

- soit par un cycle naphtéinique qui peut aussi se substituer à deux atomes d'hydrogène adjacents en formant un hydrocarbure naphtéinoaromatique

#### A.1.4. Hydrocarbures aliphatiques insaturés (les oléfines) :

Dans ceux-ci, certains atomes de carbone de la molécule ne sont plus liés qu'à trois atomes, ce qui implique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe (produits appelés straight run en anglais) mais peuvent être présents dans les recettes des procédés de raffinage, particulièrement dans les fractions provenant des procédés de conversion des fractions lourdes, que ces procédés soient thermiques ou catalytiques. Les premiers termes de cette famille sont également des matières de base très importantes de la pétrochimie (éthylène, propène, butènes...).

#### A.1.5 Autre hydrocarbures :

Enfin, absents ou à l'état de trace dans les pétroles bruts, on rencontre dans les effluents de procédés de conversion, d'autres produits tels que dioléfines, hydrocarbures acétyléniques, etc.

Ces produits constituent les éléments de base de la polymérisation.

### A.2. Les composés autres que les hydrocarbures

Dans cette catégorie entrent des molécules contenant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène. On y distingue les composés organiques hétéroatomiques tels que les composés soufrés, oxygénés et azotés, mais, également, des composés organométalliques:

#### A.2.1 Les composés organiques hétéroatomiques :

##### 1. Les composés soufrés :

Le soufre est l'hétéroélément le plus 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.

## **2. Les composés oxygénés :**

Les naphtènes 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.

## **3. 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.

### **A.2.2. 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.

## **B. 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 hétéro éléments.

### **B.1. Les asphaltènes :**

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

### **B.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

## **3. Procédés de séparation des pétroles bruts et fractions pétrolières : [2]**

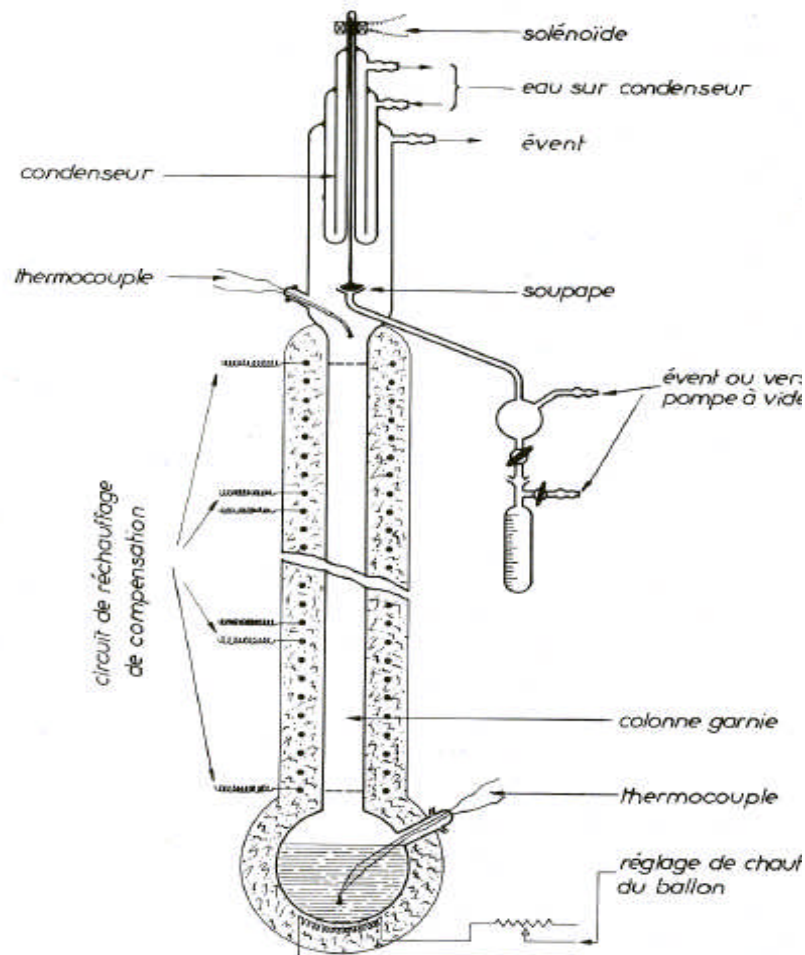
### **La distillation**

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

### 3.1. La distillation préparative de laboratoire (TBP)

La T.B.P est une opération fondamentale de séparation dans le domaine du raffinage. C'est une distillation discontinue permettant la séparation d'un pétrole brut ou d'une fraction d'hydrocarbure en fonction de la température d'ébullition. C'est une distillation qui est menée dans une colonne à nombre de plateaux élevé, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité des constituants les plus volatils et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, et abandonnent les produits les plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne. Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne et constituent le reflux. Les fractions sont recueillies tous les 5°C. En notant le pourcentage volumique ou massique de chacune d'elles, on peut alors tracer la courbe T.B.P du pétrole brut (fig.1.1).

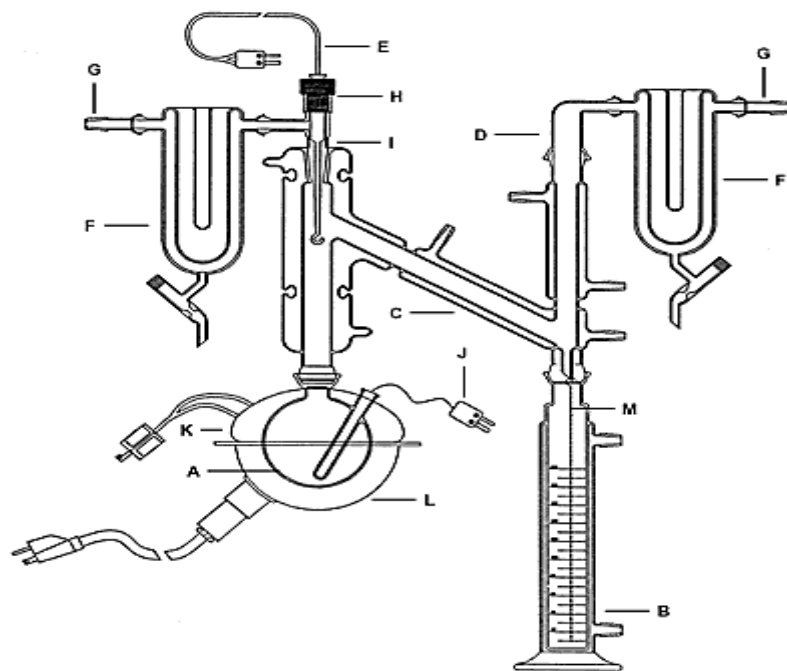


**Fig.1.1 : Appareil de distillation TBP**

### 3.2. La distillation ASTM

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation 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.

On note la température dans le ballon dès l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est augmentée régulièrement. En fin de distillation, la température décroît par la suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. Ensuite, on présente la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette méthode est plus rapide mais elle ne se fait qu'à pression atmosphérique et nous devons arrêter autour de 320°C. (fig.1.2)



**Fig. (1.2) : Appareil de distillation ASTM**

### 3.3. La distillation simulée

La stabilité des colonnes en CPG haute température est un paramètre important pour l'analyse de routine. Une des principales applications dans ce domaine est la distillation simulée utilisée notamment pour la caractérisation des produits pétroliers. Cette méthode permet d'établir la courbe de distillation donnant la fraction massique en fonction de la température d'ébullition, à partir d'un profil chromatographique de l'échantillon et d'une courbe d'étalonnage reliant les temps de rétention de paraffines normales à leur température d'ébullition. La maîtrise de cette analyse implique de suivre le niveau de la dérive de la ligne de base à la fin de l'analyse et la variation des temps de rétention afin de déterminer la fréquence d'analyse des blancs de colonne et du mélange de calibration. La possibilité d'effectuer ce type de méthode en routine dépend donc directement de la stabilité thermique des colonnes.



## **4. Méthodes physico-chimiques de séparation :**

### **4. 1. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques prévoient une action chimique du réactif sur les hydrocarbures d'une classe déterminée (arènes ou alcènes), dont la quantité des produits issus de la réaction est révélée par la variation du volume ou par la quantité des produits. Ces méthodes sont en plus nette régression. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les différences des réactivités des différentes familles d'hydrocarbures disparaissent de plus en plus lorsque la masse moléculaire augmente ; en particulier, les chaînes latérales suffisamment longues et nombreuses peuvent masquer les propriétés du cycle.

Les hydrocarbures aromatiques présentent cependant une réactivité chimique plus marquée que les autres hydrocarbures ; par suite, des méthodes chimiques : sulfonation, nitration..., permettent de les séparer et même de les doser. De toutes ces méthodes, la sulfonation est la plus employée, pour la réaliser, différentes techniques ont été proposées.

### **4. 2. Méthodes physiques**

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques; elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

#### **4. 2. 1. Les méthodes spectrographiques : [8]**

Les méthodes spectrographiques reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine de l'analyse. Elles peuvent être classées selon le type du spectre utilisé.

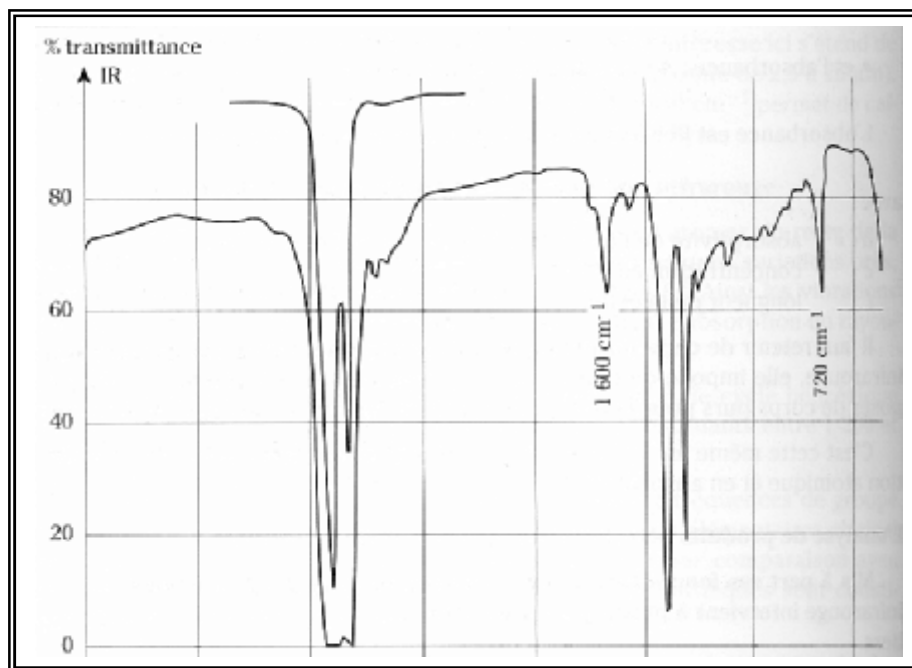
##### **A. La spectrographie infrarouge**

L'infrarouge est la région du spectre qui s'étend de l'extrémité rouge du spectre visible aux plus courtes ondes hertziennes. Il comprend les longueurs d'onde qui vont de  $0.8\mu$  à  $0.3\text{ mm}$ . Lorsqu'une radiation infrarouge rencontre une molécule, on observe pour certaines longueurs d'onde, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques.

La représentation graphique du pourcentage d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence constitue le spectre infrarouge. L'interprétation de ces spectres permet d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures moléculaires et de faire des mesures quantitatives de concentration.

Dans l'industrie pétrolière, cette technique spectrale est utilisée dans la caractérisation des coupes pétrolières en déterminant la répartition par type de carbone. La méthode consiste

à mesurer l'absorbance à  $1600\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de valence carbone-carbone dans les cycles aromatiques et à  $720\text{cm}^{-1}$  dues aux déformations des enchaînements paraffiniques, lesquelles sont directement corrélées respectivement à la concentration en carbone aromatique et en carbone paraffinique. Le pourcentage en carbone naphténiq ue est déduit des pourcentages des deux autres familles.



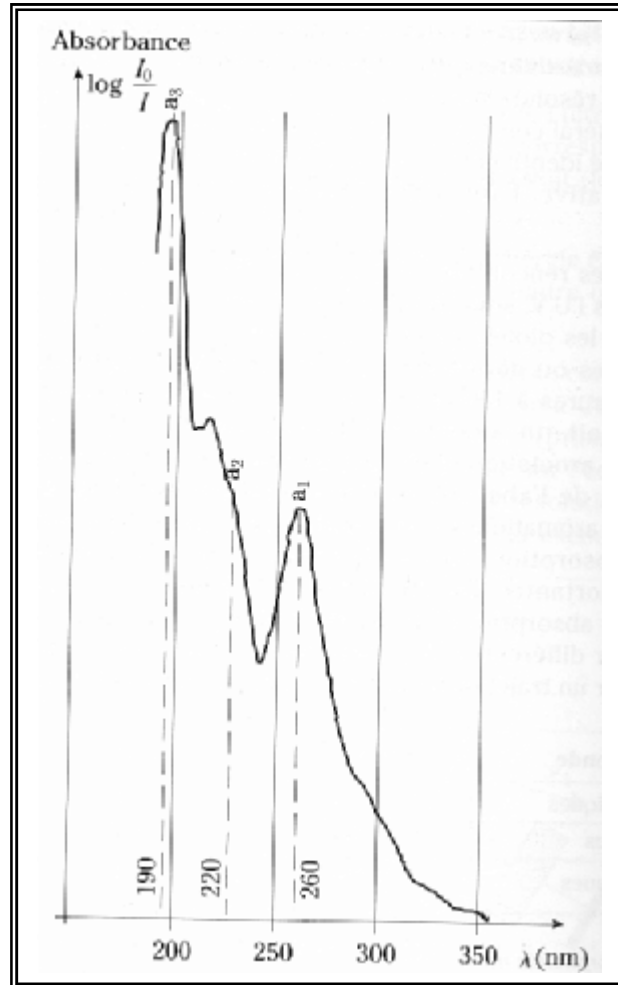
**Figure1.3 : Spectre infrarouge d'une coupe pétrolière**

## B. La spectrométrie ultraviolette

Dans le spectre du rayonnement électromagnétique, l'ultraviolet se situe en énergie entre les rayons X mous et le visible, ce qui correspond à des énergies d'une centaine à quelques dizaines d'électrons volt.

Les molécules rencontrées dans les produits pétroliers et donnant lieu à une absorption dans l'UV sont avant tout les hydrocarbures aromatiques et à un degré moindre les dioléfinés conjugués et les oléfines. Les hydrocarbures saturés, alcanes ou naphtésènes, ne donnent aucun signal aux longueurs d'ondes supérieures à 180nm. Cette particularité, qui peut sembler restrictive, est en fait un avantage car la connaissance de la teneur en hydrocarbures aromatiques est très souvent recherchée au cours du raffinage.

L'intérêt de l'absorption U.V tient également au fait que pour les hydrocarbures aromatiques, la condensation des noyaux provoque un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que des variations importantes des coefficients de sensibilité. Cette caractéristique est utilisée pour doser les hydrocarbures aromatiques dans une coupe gazole.



**Figure 1.4: Spectre UV d'une coupe gasoil**

### C. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse des gaz ou des fractions légères de l'essence, cependant O'Neal et Wier ont réussi en modifiant le système d'introduction, à obtenir les spectres de masse des hydrocarbures lourds. Des relations ont pu être établies entre le spectre de masse et la structure moléculaire, cette technique est susceptible de fournir des résultats analytiques de plus grand intérêt notamment par le couplage avec la chromatographie en phase gazeuse.

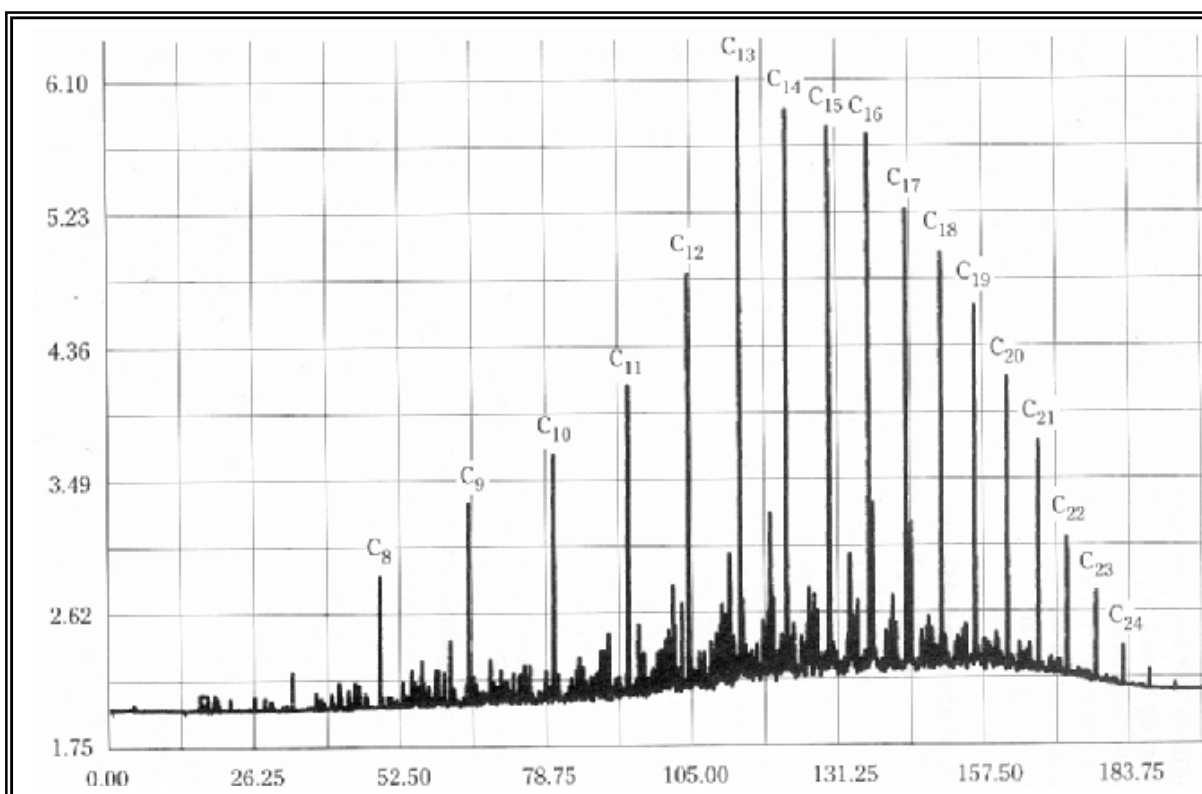
### 5. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole :[10]

Les techniques chromatographiques, en particulier la chromatographie en phase gazeuse, sont très répandues à tous les stades de l'industrie du pétrole et les problèmes traités sont très divers : composition des gaz, recherche et dosage d'impuretés, suivi d'unité, analyse de charges et d'effluents...etc.

## 5. 1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

C'est une méthode d'analyse dans laquelle les molécules se partagent entre une phase stationnaire, constituée par un solvant lourd, et une phase mobile gazeuse, désignée sous le nom de gaz vecteur. La séparation se fait le long d'une colonne contenant le solvant lourd, elle est balayée en permanence par le gaz vecteur, (hélium, hydrogène, argon, azote...). Le produit à séparer est injecté en tête de colonne ou il est vaporisé et entraîné par le gaz vecteur. On définit, par analogie avec la distillation, le nombre de plateaux théoriques d'une colonne.

Très répandue dans tous les laboratoires d'analyse organique, la chromatographie gazeuse a un pouvoir de séparation très élevé et a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures.



**Figure1.5 : Chromatogramme d'un gazole avec les paraffines normales repérées par le Nombre d'atomes de carbones**

De ce fait, la chromatographie en phase gazeuse présente des limitations dans trois cas:

- Substances peu volatiles, ce qui est souvent le cas de celles dont la masse moléculaire est supérieure à 300g/mol.
- Substances sensibles à une élévation même modérée de la température (ce qui est le cas de nombreux composés d'intérêt biologique).
- Substances ionisées (car elles sont en général très peu volatiles).

## **5. 2. La chromatographie en phase liquide**

La chromatographie en phase liquide n'est limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par la stabilité thermique. De plus, la chromatographie en phase liquide est souvent plus efficace que la chromatographie en phase gazeuse dans le cas de séparation difficile.

La chromatographie en phase gazeuse reste donc une méthode qui, pour nombre de séparations n'offrant pas de difficultés particulières, est plus simple, souvent plus rapide et plus sensible que la chromatographie en phase liquide. De ce fait ces deux méthodes ne sont pas concurrentes mais complémentaires.

## **5.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse**

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, ce couplage est très utile.

C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, la plus part du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CPG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps. L'exploitation de ces spectres (couplage, éventuellement mesure d'intensité, dessin du spectre normalisé, comparaison avec des spectres de composés connus) prend un temps considérable. Aussi utilise-t-on aujourd'hui des ordinateurs qui effectuent automatiquement l'acquisition et la normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres

## *CHAPITRE II*

# **LES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES, LEURS MELANGES ET LES FRACTIONS PETROLIERES**

## 1. Introduction :

La détermination des propriétés physiques des hydrocarbures et leurs mélanges, fait appel à des techniques expérimentales. Cependant, la plupart de ces mesures exigent un temps de manipulation plus ou moins long et surtout un coût onéreux des équipements requis.

A cet effet ces techniques sont souvent remplacées par des méthodes prédictives (corrélations et approches graphiques) pour estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût. Par conséquent, cette partie de notre étude est engagée dans cette voie et ce afin de mieux caractériser les pétroles bruts et leurs produits.

## 2. Les propriétés thermiques : [6]

Toute transformation physique ou chimique d'une substance est suivie d'un changement d'état caractérisé par un certain nombre de propriétés dont la connaissance est indispensable pour la mise en oeuvre de cette substance.

### 2.1. Température d'ébullition :

#### 2.1.1. Définition :

L'ébullition est la vaporisation rapide d'un liquide qui se produit à une température bien déterminée. C'est la température d'ébullition sous une pression constante.

#### 2.1.2. Mesure expérimentale:

Au laboratoire, la température d'ébullition d'un corps pur est mesurée directement à l'aide de thermomètres. Des couples thermoélectriques sont utilisés pour la mesure des températures d'ébullition supérieures à 500 °C. Concernant les mélanges et les fractions pétrolières, leurs températures moyennes pondérées sont généralement déterminées à partir de la distillation. Pour les fractions étroites, elles peuvent être assimilées à la température du point 50 % de distillation.

#### 2.1.3. Corrélations :

Dans le cas d'un corps pur, la détermination de la température d'ébullition à la pression atmosphérique (température d'ébullition normale) est facile à atteindre. Les températures des corps purs sont tabulées dans les hand book, elles peuvent être également estimées par plusieurs équations dont les plus connues sont :

➤ **Équation de Sudgen : [11]**

Cette méthode est basée sur les contributions de groupe

$$T_b = \frac{(637(R_d) + B)}{P} \dots\dots\dots (2.1)$$

Avec :

B : fonction de la famille chimique du composé.

R<sub>d</sub> et [P] sont des contributions de groupes respectivement de la réfraction molaire et du parachor

➤ **Corrélation de Zidelkhier Chitour : [4]**

Ces auteurs ont proposé deux types de corrélations basées sur la contribution de groupement CH<sub>2</sub> à pression atmosphérique

**1. Corrélation de type 1**

$$(Tb)_N = (Tb)_6 + P[1 - K^{(N-6)}] \dots\dots\dots (2.2)$$

Avec :

Tb : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atome de carbone N>6.

P, K : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures

Les valeurs de P et K sont données dans le tableau suivant :

Famille	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	aromatique
K	0,9489519	0,945127	0,947521	0,9462879
P	535,3766	523,1084	533,0441	508,363

**2. Corrélation de type II :**

$$Tb = A + B.N_2 + D.N_3 + E.N_4 \dots\dots\dots (2.3)$$

Avec :

Tb : température d'ébullition en °C

N : nombre d'atomes de carbone N>6.

A.B.C.D.E : constantes données dans le tableau suivant :

Famille	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	aromatique
A	1158,708	-159,169	-168,96	-129,48
B	47,0	47,219	48,2139	41,8418
C	-1,74186	-1,60583	-1,80486	-1,25282
D	0,0400437	0,0302061	0,0419172	0,0217178
E	-0,000392	-0,000200	-0,000415	-0,0001609

**3. Les propriétés de transport :**

Leur connaissance est nécessaire dans les calculs de simulation de procédés et de dimensionnement des équipements faisant intervenir des écoulements ou le stockage, ou encore dans le calcul des réacteurs chimiques. Dans ce qui suit nous présentons la densité à 20°C et la tension superficielle. [9]

**3. 1. La densité à 20°C : [2]**

**3. 1. 1. Définition**

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides. Pour les vapeurs, nous faisons appel soit à la masse volumique kg/m<sup>3</sup> ou la densité



par rapport à l'air.

La densité légale se mesure à 20°C et a pour symbole :

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^\circ} = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \dots\dots\dots(2.4)$$

Où  $\rho$  : est la masse volumique

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific-gravity ; définie pour deux températures standards identiques, soit 60 F : (SpGr60/60° F), c'est-à-dire environ la densité à 15°C. Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité : le degré API, défini par l'American Petroleum Institute comme étant une fonction hyperbolique de la specific-gravity.

$$^\circ\text{API} = (141.5 / \text{SpGr } 60/60^\circ\text{F}) - 131.5 \dots\dots\dots(2.5)$$

### 3. 1. 2. Corrélations

➤ **Equation de Rackett : [14]**

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

$$1/\rho_s = V_c Z_c^{(1-Tr)/2.7} = (R T_c/P_c) Z_c^{[1+(1-Tr)/2.7]}$$

Avec :

- $\rho_s$  : Masse volumique du liquide saturé (g/cm<sup>3</sup>)
- $V_c$  : Volume critique (cm<sup>3</sup>/g)
- $P_c$  : Pression critique (atm)
- $T_r$  : Température réduite (T / T<sub>c</sub>)

➤ **Corrélation de Dermoune Chitour 1990: [5]**

Ces auteurs ont proposé des corrélations valables pour :

Les paraffines ayant une température d'ébullition variant entre 35 et 175°C

$$\ln(d_p) = 7,75.10^{-4} M + 3,835.10^{-5} T_{eb} + 0,5613 \dots\dots\dots(2.6)$$

Les naphthènes ayant une température d'ébullition variant entre 50 et 185°C

$$\ln(d_N) = 1,887.10^{-4} M + 1,044.10^{-4} T_{eb} + 0,7469 \dots\dots\dots(2.7)$$

Les aromatiques ayant une température d'ébullition variant entre 80 et 185°C

$$\ln(d_A) = -1,889.10^{-4} M - 1,005.10^{-4} T_{eb} + 0,8965 \dots\dots\dots(2.8)$$

### 3. 2. La tension superficielle : [5]

#### 3. 2. 1. Définition :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\delta S$ , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\delta G_S$ . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité

de surface. Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons noté TS et est exprimée en ergs/cm<sup>2</sup>, ou en dyne/cm ; elle s'écrira alors:

$$TS = (\delta GS / \delta S)_{T,P} \dots\dots\dots(2.9)$$

Avec :  $\delta GS$  : énergie libre de surface  
 $\delta S$  : surface correspondant à 1 cm<sup>2</sup>  
 T : température  
 P : pression

**3. 2. 2. Mesure expérimentale**

De nombreuses méthodes expérimentales existent, parmi lesquelles nous citons :

- La méthode de la goutte pendante.
- La méthode de la bulle.

**3. 2. 3 Corrélations**

➤ **Corrélation de Goldhammer**

$$TS = ([P] * d_{lb})^4 \cdot (1 - T_r) / (1 - T_{br})^{4n} \dots\dots\dots(2.10)$$

Avec :  
 4n : varie entre 1.0 et 1.24  
 $d_{lb}$  : masse volumique du liquide à  $T_b$  (g.mole/cm<sup>3</sup>)  
 $T_r$  : température réduite égale à  $T/T_c$   
 $T_b$  : température d'ébullition normale en °K  
 $T_{br}$  : température d'ébullition réduite égale à  $Teb / T$   
 T : température en K  
 $T_c$  : température critique en K  
 TS : tension superficielle à la température T  
 $T, T_1$  : températures en K  
 n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

➤ **Utilisation de la loi des états correspondants**

BROCK et BIRD, en utilisant les lois des états correspondants, proposent pour les liquides non polaires l'équation suivante :

$$TS / (P_c^{2/3} \cdot T_c^{1/3}) = (0.133 \alpha_c \Phi - 0.281) \cdot (1 - T_r)^{11/9} \dots\dots\dots(2.11)$$

Avec :  
 $P_c$  : pression critique (atm)  
 $T_c$  : température critique (K)  
 $T_r = T / T_c$   
 $T_{br} = T_b / T_c$

$$\alpha_c = 0.9076 (1 + (T_{br} \ln P_c) / (1 - T_b)) \dots\dots\dots(2.12)$$

$$\Phi = 0.1207 (1 + (T_{br} \ln P_c) / (1 - T_{br})) - 0.281 \dots\dots\dots(2.13)$$

$$TS = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \Phi (1 - T_r)^{11/9} \dots\dots\dots(2.14)$$

Cette corrélation des états correspondants n'est pas applicable aux alcools et aux acides. Les erreurs commises par toutes ces méthodes atteignent 5 à 10%.

## 4. Les propriétés critiques :

### 4.1. Définition : [2]

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

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

- Courbe de bulle
- Courbe de rosée

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges de corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse est impossible au-delà d'un point "C" appelé point critique. Ce point, qui a pour coordonnées  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  (température, pression et volume critiques), constitue la limite au dessus de laquelle la coexistence des deux phases liquide et vapeur n'est plus possible, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur : densité, indice de réfraction, etc., en particulier la chaleur de vaporisation devient nulle.

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

$$\left( \frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T_c} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.15)$$

$$\left( \frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad \dots\dots\dots(2.16)$$

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

### 4.2. Mesures expérimentales :

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

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

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

### 4.3. Corrélations : [5]

#### 4.3.1. Température critique :

➤ **Méthode de Lydersen (1955): [13]**

Cet auteur a proposé une méthode de contribution de groupe basée d'une part sur une grandeur mesurable, la température d'ébullition et d'autre part sur la structure chimique.

$$T_c = T_b \left[ 0,567 + \sum \sigma T - (\sum \sigma T)^2 \right] \dots\dots\dots (2.17)$$

Avec :

T<sub>c</sub> : température critique (°K)

T<sub>b</sub> : température d'ébullition (°K)

∑σT : incrément évalué par sommation des contributions de groupe d'atome.

#### 4.3.2. Pression critique :

➤ **Corrélation de Zidelkhier Chitour : [5]**

Ces auteurs ont proposé deux corrélations en fonction du nombre de carbone :

- pour les corps pur appartenant aux familles d'hydrocarbures, des paraffines, des naphènes, et des oléfines :

$$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6)) \dots\dots\dots (2.18)$$

Avec :

P<sub>c</sub>(6) : la pression critique de l'hydrocarbure à 6 atome de carbone.

K et P : deux constantes caractéristiques de la substance étudiée données dans le tableau suivant :

	Paraffines	Naphtènes	Oléfines
P	28,61492	34,41173	29,47909
K	0,917284	0,8391886	0,901927

- pour les corps appartenant à la famille des aromatiques :

$$P_c = P_c(7) - P(1 - K(N - 1)) \dots\dots\dots (2.19)$$

Avec :

P<sub>c</sub> : pression critique (atm)

P<sub>c</sub>(7) : pression critique de l'hydrocarbure à 7 atome de carbone

K : constante caractéristique égale à 0,8858486

P : constante caractéristique égale à 33,73745

N : nombre d'atomes de carbone

### 4.3.3. Le volume critique :

➤ **Méthode de Lydersen (1955) : [13]**

Lydersen propose une relation basée sur les contributions de groupes

$$V_c = 40 + \sum \delta V_i \dots\dots\dots (2.20)$$

Avec :

$V_c$  : volume critique du mélange (l/mol).

$\sum \delta V_i$  : contribution du groupe i.

➤ **Méthode de Zidelkhier Chitour (1993): [5]**

Ces deux auteurs proposent une corrélation de la forme :

$$V_c = V_c(6) + K(N - 6) \dots\dots\dots (2.21)$$

Avec :

$V_c$  : volume critique du mélange (l/mol)

$V_c(6)$  : volume critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone

$K$  : constante caractéristique de la famille de l'hydrocarbure considéré.

## 5. Les propriétés optiques :

### 5. 1. Indice de réfraction :

#### 5. 1. 1. Définition : [5]

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

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = \text{cst.} \dots\dots\dots (2.23)$$

Avec :

n : indice de réfraction

#### 5. 1. 2. Mesure expérimentale

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

$$n_d^{t^\circ} = n_d^t - 4.10^{-4} .(t - t^\circ) \dots\dots\dots (2.24)$$

Avec :

$T^\circ$  : 20°C

T : température de mesure

### 5. 1. 3. Corrélations :

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction de fractions pétrolières données ci-dessous :

➤ **Riazi- Daubert (1980) : [15]**

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

$$n_D^{20} = \left[ \frac{2 \cdot I + 1}{1 - I} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(2.25)$$

➤ **Corrélation de Skander –Chitour : [3]**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{I + \left[ \frac{N}{c} \right]^d} \dots\dots\dots(2.26)$$

Avec :

N : nombre d'atomes de carbone

a, b et C : sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

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

## 5. 2. Indice de corrélation

### 5. 2. 1. Définition

L'indice de corrélation est défini par l'équation suivante :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \dots\dots\dots(2.27)$$

Il permet de situer les différentes familles de fractions pétrolières, mais moins biens que le Kuop:

- Paraffines : 0.267 < I < 0.273
- Naphtènes: 0.278 < I < 0.308
- Aromatiques: 0.298 < I < 0.362

### 5. 2. 2. Corrélations :

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

➤ **Huang (1977) : [5]**

• Pour  $M < 200$  :

$$I = 3.58 \times 10^{-3} \times T_b^{1.0147} \times \left( \frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787 \dots \dots \dots (2.28)$$

• Pour  $M > 200$  :

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_b^{1.09} \times \left( \frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984 \dots \dots \dots (2.29)$$

➤ **Riazi et Daubert (1980) : [16]**

$$I = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2)\theta_1^e\theta_2^f \dots \dots \dots (2.30)$$

Avec :

$\theta_1$  et  $\theta_2$  :deux propriété physiques

a, b, c, d, e, f :constantes qui dépendent de  $\theta_1$  et  $\theta_2$

	$\theta_1$	$\theta_2$	a	B	C	D	e	f
<b>I<sub>1</sub></b>	<b>Teb</b>	<b>SpGr</b>	0.023	$3.91 \times 10^{-4}$	2.47	$-5.70 \times 10^{-4}$	$5.72 \times 10^{-2}$	-0.72
<b>I<sub>2</sub></b>	<b>M</b>	<b>SpGr</b>	0.42238	$3.189 \times 10^{-4}$	-0.201	$-4,26 \times 10^{-4}$	$-8.43 \times 10^{-3}$	1.118

Avec :

Teb : Température d'ébullition en °R

## 6. Les propriétés thermodynamiques : [9]

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose sur la connaissance des relations liant la pression, le volume et la température.

Les variations de température, pression, phase ou encore de nature chimique d'une substance sont souvent accompagnées d'effets thermiques, quantifiées le plus souvent au moyen de fonctions thermodynamiques dont les plus importantes sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et l'entropie.

### 6. 1. La chaleur spécifique

#### 6. 1. 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 .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  $C_v$ .

$$C_p = (\Delta H / \Delta T)_p \dots\dots\dots(2.31)$$

$$C_v = (\Delta U / \Delta T)_v \dots\dots\dots(2.32)$$

H est l'enthalpie  
U est l'énergie interne

### 6. 1. 2. Corrélations

#### ➤ La chaleur spécifique des gaz réels

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

$$C_p = a + bT + cT^2 \dots\dots\dots (2.33)$$

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

A basse pression, nous pouvons considérer que l'influence de la pression est négligeable.

#### ➤ La chaleur spécifique des liquides

La chaleur spécifique des liquides est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers.

## 7. Propriétés spécifiques :

Les propriétés spécifiques des hydrocarbures et des produits pétroliers sont très utiles pour la caractérisation de ces derniers ainsi que pour l'établissement de corrélations d'autres propriétés physiques ou encore, pour la composition.

### 7. 1. Facteur de caractérisation Kuop : [5]

#### 7. 1. 1. Définition

Nelson, Watson et Murphy de la société UOP (Universal Oil Products) ont proposé la formule suivante, définissant un facteur dit de caractérisation Kuop :

$$Kuop = \frac{(T_b)^{1/3}}{SpGr} \dots\dots\dots(2.34)$$

Avec :



$T_b$  : température d'ébullition, en °R.

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

- $Kuop = 13$  : hydrocarbures paraffiniques normaux et iso paraffines.
- $Kuop = 12$  : hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.
- $Kuop = 11$  : hydrocarbures naphténiques ou aromatiques légèrement substitués.
- $Kuop = 10$  : hydrocarbures aromatiques purs.

### 7.1.2. Corrélations :

Des abaques ont été établis par Wuithier (1972) et Maxwell (1961) donnant ce paramètre en fonction de la température moyenne d'ébullition, de la densité ou encore de la masse molaire. D'autres méthodes de calcul existent :

➤ **Watson (1983)**

$$Kuop = 4.5579 M^{0.15178} SpGr^{0.84573} \dots\dots\dots (2.35)$$

➤ **Skander –Chitour**

$$Kuop = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4 \dots\dots\dots (2.36)$$

Avec:

N: nombre d'atomes de carbone

A, b, c, d et e : sont des constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

### 7.2. Le facteur acentrique :

#### 7.2.1. Définition :

Le facteur acentrique  $\omega$  a été proposé par Pitzer (1995) pour caractériser la non sphéricité des molécules, de telle façon que ce facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'Argon, le Xénon, et le Krypton.

Il a été défini conventionnellement, à la température réduite de 0.7 sur la courbe d'équilibre liquide vapeur, Pitzer donne la relation entre le facteur acentrique et la pression critique :

$$\omega = \ln(\Pr)_{Tr=0,7} - 1,00 \dots\dots\dots(2.37)$$

#### 7.2.2. Corrélations :

➤ **Corrélation d'Edmister (1958) :**

Edmister propose une relation de la forme :

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{\log Pc}{\frac{Tc}{Tb} - 1} \right] - 1 \dots\dots\dots (2.38)$$

Avec :

Pc : pression critique

Tc : température critique en °K

Tb : température d'ébullition en °K

➤ **Corrélation de Skander, Souahi, Chitour 1996: [5]**

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur le nombre d'atomes de carbone pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzens.

$$\omega = a + b.N_c + c.N_{C_2} + d.N_{C_3} + e.N_{C_4} \dots\dots\dots (2.39)$$

Avec : Nc : nombre d'atomes de carbone

a,b,c,d, et e : constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures.

*Chapitre III*

**LA CHALEUR LATENTE DE  
VAPORISATION**

## 1. Définition :

Des températures et à des pressions ordinaires, les molécules se trouvent beaucoup plus rapprochées dans un liquide que dans un gaz. Il existe très peu de volume libre entre les molécules à l'état liquide, au contraire des gaz où seule une petite partie du volume est occupée par les molécules; de ce fait, le volume d'un liquide est beaucoup moins sensible aux pressions et aux températures que le gaz. Dans le cas du liquide, les forces d'attraction entre les molécules sont considérablement plus fortes, pour séparer les molécules et les convertir en vapeur, on doit faire absorber par ce liquide des quantités importantes de chaleur.

La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser une mole de liquide, contre une pression extérieure constante est appelée chaleur molaire de vaporisation  $\Delta H_{vap}$ , c'est donc une mesure de la solidité des forces intermoléculaires dans un liquide. A titre d'exemple, la chaleur de vaporisation de l'eau est de 9.7 Kcal /mole, celle du benzène est de 7.3 kcal/mol; la différence entre ces deux quantités reflète en partie la présence des fortes liaisons hydrogène dans l'eau liquide, et absentes dans le benzène.

La chaleur de vaporisation peut se déterminer à toute température et à pression atmosphérique, elle est exprimée en Kcal/mole, en Kcal/g, en Btu/lb. Dans le système SI, elle s'exprime en j/g ou j/mole

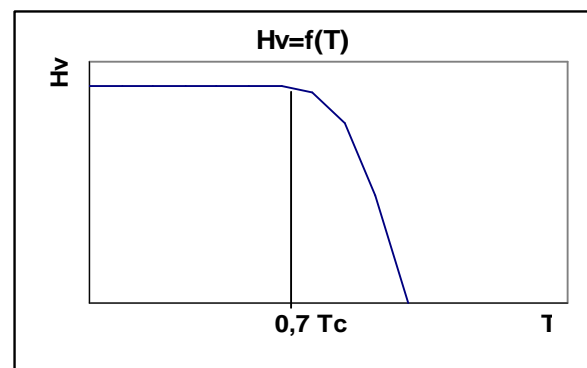
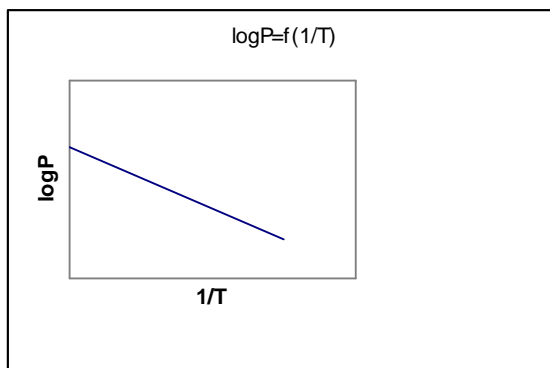
À la température d'ébullition normale, on détermine la chaleur de vaporisation normale.

## 2. Mesure expérimentale :

La chaleur latente de vaporisation se mesure indirectement par le biais de la mesure de la pression de vapeur. En effet, elle est déduite en mesurant la pente de la droite représentant les variations du logarithme de la pression de vapeur en fonction de l'inverse de la température. (Equation de Clausius Clapeyron)

$$\text{Pente} = \Delta H_{vap} / (2.3R)$$

L'équation est valable pour  $T < 0.7T_c$



### 3. Chaleur latente de vaporisation du corps purs :

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et température constantes alors que pour les mélanges, elle peut se réaliser selon deux voies :

- Soit à pression constante et température variable, ce qui est le cas le plus fréquent.
- Soit à température constante et pression variable.

A partir de l'équilibre liquide vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température, comme indiqué sur la figure (3.1), De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

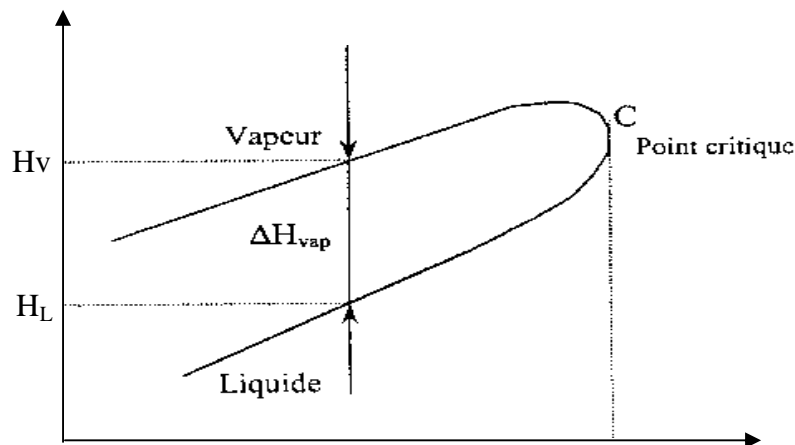


Fig. (3.1) : détermination de la chaleur de vaporisation

#### 3.1. Corrélations :

La majorité des méthodes proposées pour l'estimation des enthalpies de vaporisation des corps purs sont basées, soit sur la relation chaleur de vaporisation tension de vapeur, soit sur la loi des états correspondants, soit encore sur les deux à la fois. Des méthodes de contributions de groupes sont également proposées par certains auteurs.

La chaleur latente de vaporisation d'un corps pur peut être obtenue à l'aide de la relation de Clapeyron ci-dessous.

$$\Delta H_{vap} = RT (-\ln P_v) + Cte \dots\dots\dots (3.1)$$

L'équation de Clapeyron peut s'écrire :

$$d \ln P_{vap} / d(1/T_r) = - \Delta H_v / RT_c (Z_{liq} - Z_{vap}) \dots \dots \dots (3.2)$$

Avec

- $P_{vap}$  pression de la phase vapeur
- $\Delta V$  variation de volume liée a la vaporisation,
- $Z_{liq}$  facteur de compressibilité de la phase liquide,
- $Z_{vap}$  facteur de compressibilité de la phase vapeur,
- $\Delta H_{vap}$  variation d'enthalpie égale a l'enthalpie de vaporisation.

La connaissance de la fonction  $p = f(T)$  permet le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

L'enthalpie de vaporisation  $\Delta H_{vap}$  peut également être calculée à l'aide d'une forme modifiée de l'équation de Clapeyron :

$$\Delta H_{vap} = 2,30259 [1 - (P_{vap} V / Z_{vap} RT)] [Z_{vap} BRT^2 / (C + T)^2] \dots \dots \dots (3.3)$$

$V$  est le volume de la phase vapeur et  $B$  et  $C$  sont les constantes de l'équation d'Antoine :

$$\ln P_{vap} = A - B / (T + C) \dots \dots \dots (3.4)$$

- Des équations d'un emploi plus simple, mais ne donnant que des résultats approximatifs, ont été proposées :

➤ **L'équation de Kistiakowsky : [17]**

A la température  $T$ :

$$\Delta H_{vap, T} = (8.75 + R \ln T_b) T_b \dots \dots \dots (3.5)$$

Avec

- $T_b$  en °K
- $R = 1.98$  cal/g.mole
- $\Delta H$  en cal/g.mole

➤ **Corrélations empiriques basées sur les Règles de Maxwell : [18]**

Maxwell donne les chaleurs latentes de vaporisation des hydrocarbures légers jusqu'à l'octane ainsi que celles des hydrocarbures légers paraffiniques plus lourds, repérés par leurs température d'ébullition normale. C'est une autre façon de représenter graphiquement les valeurs données par les tables.

Lorsqu'on a affaire à un hydrocarbure non paraffiniques, Maxwell propose des règles basées sur la loi des états correspondants :

Pour les hydrocarbures non paraffiniques, Maxwell propose une règle basée sur l'équivalence des chaleurs latentes molaires.

La chaleur latente de vaporisation est calculée en utilisant la proportionnalité entre les chaleurs latentes de vaporisation de deux hydrocarbures quelconques à la même pression réduite.

Pour des composées à bas point d'ébullition, on prend comme référence des composés tels que l'éthane, le propane.

La chaleur latente de vaporisation des autres hydrocarbures est calculée à partir du réseau des courbes des normales paraffines.

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine à la même température d'ébullition et à la même pression réduite. Cette méthode consiste à prendre la paraffine normale ayant la même température d'ébullition que le composé inconnu, relever son poids moléculaire (**figure 3.2**) et sa pression critique (**figure 3.3**) puis calculer sa tension de vapeur à la température considérée et ensuite lire sa chaleur molaire de vaporisation (**figure 3.4**)

La même méthode peut être appliquée aux fractions pétrolières ayant un  $k_{uop}$  # 12 (non paraffinique) en prenant la température moyenne d'ébullition  $T_{mav}$  comme point d'ébullition normal et la pression pseudo-réduite, comme pression réduite

➤ **Corrélation de Pitzer : [19]**

$$\Delta H_v/RT_c = 7,08 (1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega (1-T_r)^{0.456} \dots\dots\dots (3.6)$$

Avec

- $T_c$  : la température critique (K)
- $T_r$  : la température réduite (K)
- $\omega$  : le facteur acentrique
- R : la constante des gaz parfaits

➤ **Corrélation de Dermoune -Chitour : [20]**

Une corrélation a été proposée par les auteurs, sur la base de la compilation des données expérimentales données par l'API Projet 44, et le DIPPR.

Pour les hydrocarbures légers ( $T_b < 200^\circ\text{C}$ ), elles sont données en fonction de la température d'ébullition en  $^\circ\text{C}$ , et la masse molaire:

Paraffines:  $\Delta H_v = -0.1459 MM - 0.0704 Te_b + 97.1884 \dots\dots\dots (3.7)$

Naphtènes:  $\Delta H_v = -0.1994 MM - 0.1104 Te_b + 110.7674 \dots\dots\dots (3.8)$

Aromatiques:  $\Delta H_v = -0.2154 MM - 0.1145 Te_b + 120.1306 \dots\dots\dots (3.9)$

$\Delta H_v$  est donnée en cal/gr, l'erreur est inférieure à 1% pour les corps purs; et 3 % pour les mélanges et les fractions pétrolières.

➤ **Corrélation de Zidelkhier et Chitour : [21]**

Se basant sur les données de la littérature (API Technical Data Book et DIPPR), les auteurs ont proposé deux corrélations, basées sur les contributions de groupe du

groupement CH<sub>2</sub>, le corps de référence de départ contenant 6 atomes de carbone. Nous présentons la corrélation sous forme polynomiale en fonction de N le nombre d'atomes de carbone.

$$\Delta H_v = A + B.N + C.N^2 + D.N^3 + E.N^4 \dots\dots\dots (3.10)$$

A, B, C, D, E: sont des constantes données par le tableau (3.1) qui suit:

**Tableau (3.1): Valeurs des différents paramètres A, B, C, D**

Famille	P	N	O	A
A	1.89756	4.17028	53.9222	9.85228
B	0,982993	0,281567	-5,68698	-1,31016
C	0	0,0499028	324659	0,210676
D	0,000385756	-0,00328003	-0,00967871	-0,0102073
E	0	6,52737.10 <sup>-5</sup>	0.000113316	0.000171311

Cette corrélation permet de déduire la chaleur de vaporisation concernant l'hydrocarbure considéré, elle est d'ailleurs mise sous forme nomographique avec d'autres propriétés. Elle peut aussi être utilisée pour déterminer les équivalents carbone number (ECN) d'un mélange d'hydrocarbures ou d'une fraction pétrolière, comparativement aux différentes familles.

➤ **Règle de Trouton, équation de Smith et Van Ness : [22]**

Trouton propose une relation empirique donnant la chaleur de vaporisation molaire a la température d'ébullition

$$\Delta H_{vap} / T_b = 21 \dots\dots\dots (3.11)$$

$\Delta H_{vap}$  en cal/mol  
 $T_b$  en k

Cette méthode est approximative (5 a 10 % d'erreur) car la constante varie selon les liquides, de 15 a 26 pour les liquides les plus usuels. Pour l'eau, du fait des liaisons hydrogène, la chaleur de vaporisation est beaucoup plus élevée que celles calculées, une autre équation proposée par *Smith et Van Ness* permet de calculer la chaleur de vaporisation molaire à la température d'ébullition

$$\Delta H_{vap} / T_b = 13.1761nT_b + 2.931 \dots\dots\dots (3.12)$$

➤ **l'equation de Riedel : [23]**

$$\Delta H_{vap, Tb} = 1,095 RT_c (T_{br} (\ln p_c - 1) / (0,930 - T_{br})) \dots\dots \dots (3.13)$$

Avec

$$T_{br} = T_b / T_c$$

$p_c$  en Pa



➤ **L'équation de Theisen [24] Watson [25] :**

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} [(1-T_{r2})/(1-T_{r1})]^n \dots\dots\dots(3.14)$$

En générale on prend n=0.38

➤ **Relation de Guermouche –Vergnaud [26] et Chitour -Vergnaud [27]:**

Certains auteurs ont fait varier n en fonction de la température sous la forme d'un polynôme:

$$n = A + B T_r + C T_r^2$$

Guermouche –Vergnaud et Chitour -Vergnaud ont déterminé les coefficients A, B, C pour les différentes familles d'hydrocarbures.

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} [(1-T_r2)/(1-T_r1)]^{A+BTr+CTr^2} \dots\dots\dots(3.15)$$

➤ **l'équation de Chen : [28]**

$$\Delta H_{v, Tb} = R T_c T_{br} [(3,978 T_{br} - 3,978 + 1,555 \ln p_c) / (1,07 - T_{br})] \dots\dots\dots (3.16)$$

➤ **Equation de Lee -Kesler :[29]**

Pour un composé pur, la chaleur de vaporisation est la différence entre l'enthalpie de la vapeur saturée et du liquide saturé à une température donnée.

$$\Delta H_{vap} = [ H^\circ/M - (RT_c/M) \cdot (H^\circ - H / RT_c) ]_{vap.sat} - [ H^\circ/M - (RT_c/M) \cdot (H^\circ - H / RT_c) ]_{liq.sat} \dots (3.17)$$

$\Delta H_{vap}$ : chaleur de vaporisation en BTU/Lb .

$H^\circ$  : Enthalpie molaire du gaz parfait a une température T(R) en Btu/Lb .

$(H^\circ - H)/RT_c$ : facteur adimensionnel donnant l'effet de la pression sur l'enthalpie

Sur l'abaque (**fig. 3.5**), nous pouvons lire la valeur de  $\lambda M/RT_c$

Connaissant le facteur acentrique  $\omega$  ainsi que la température réduite  $T_r$ , nous pouvons déduire ensuite la chaleur de vaporisation en (Btu/lb).connaissant la masse moléculaire M et la Température critique  $T_c$ .





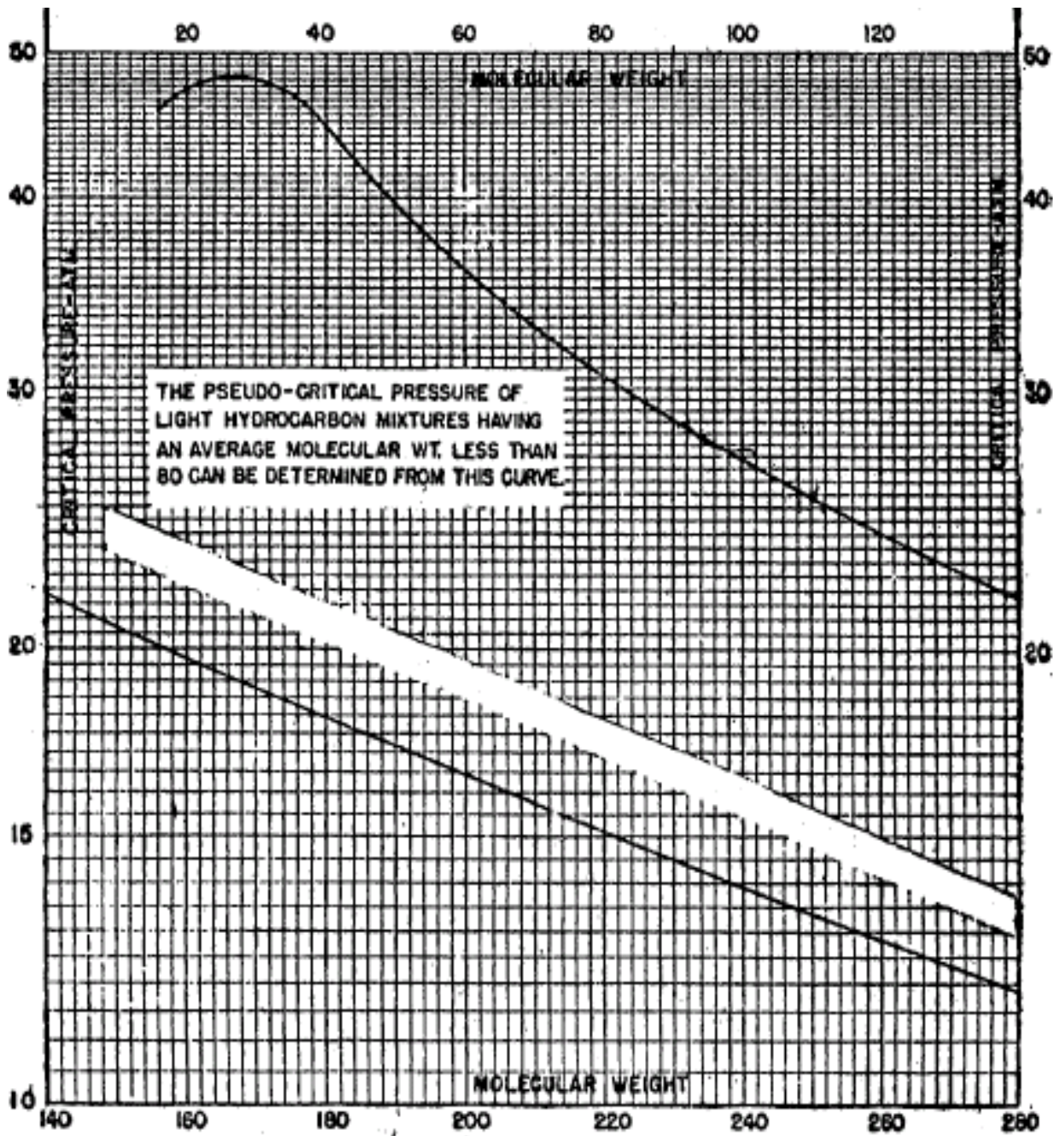


Fig. (3.3) : Variation de la pression critique en fonction de la masse molaire pour les n-paraffines d'après Maxwell



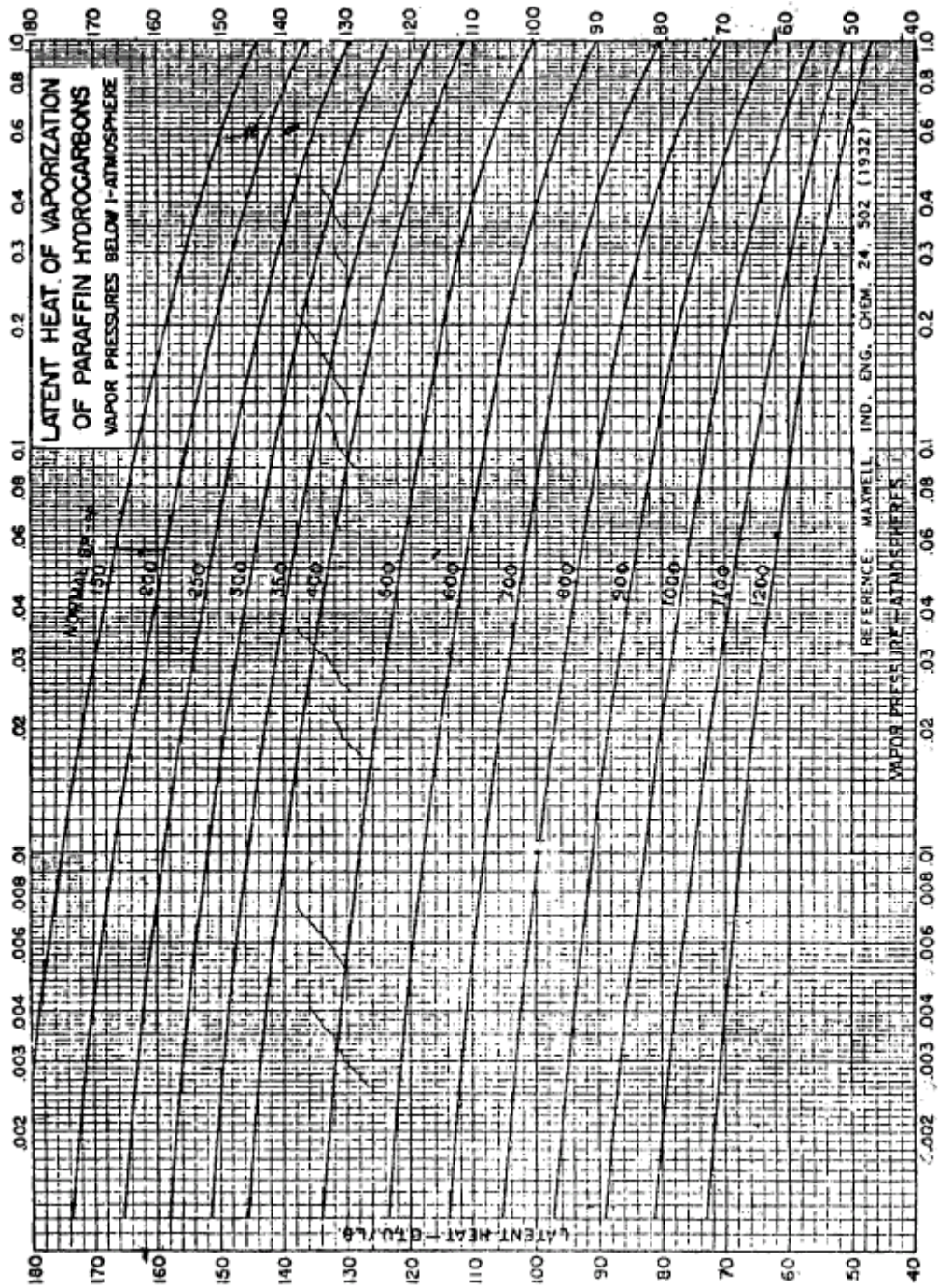


Fig. (3.4) : Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la pression pour les n-paraffines, d'après Maxwell



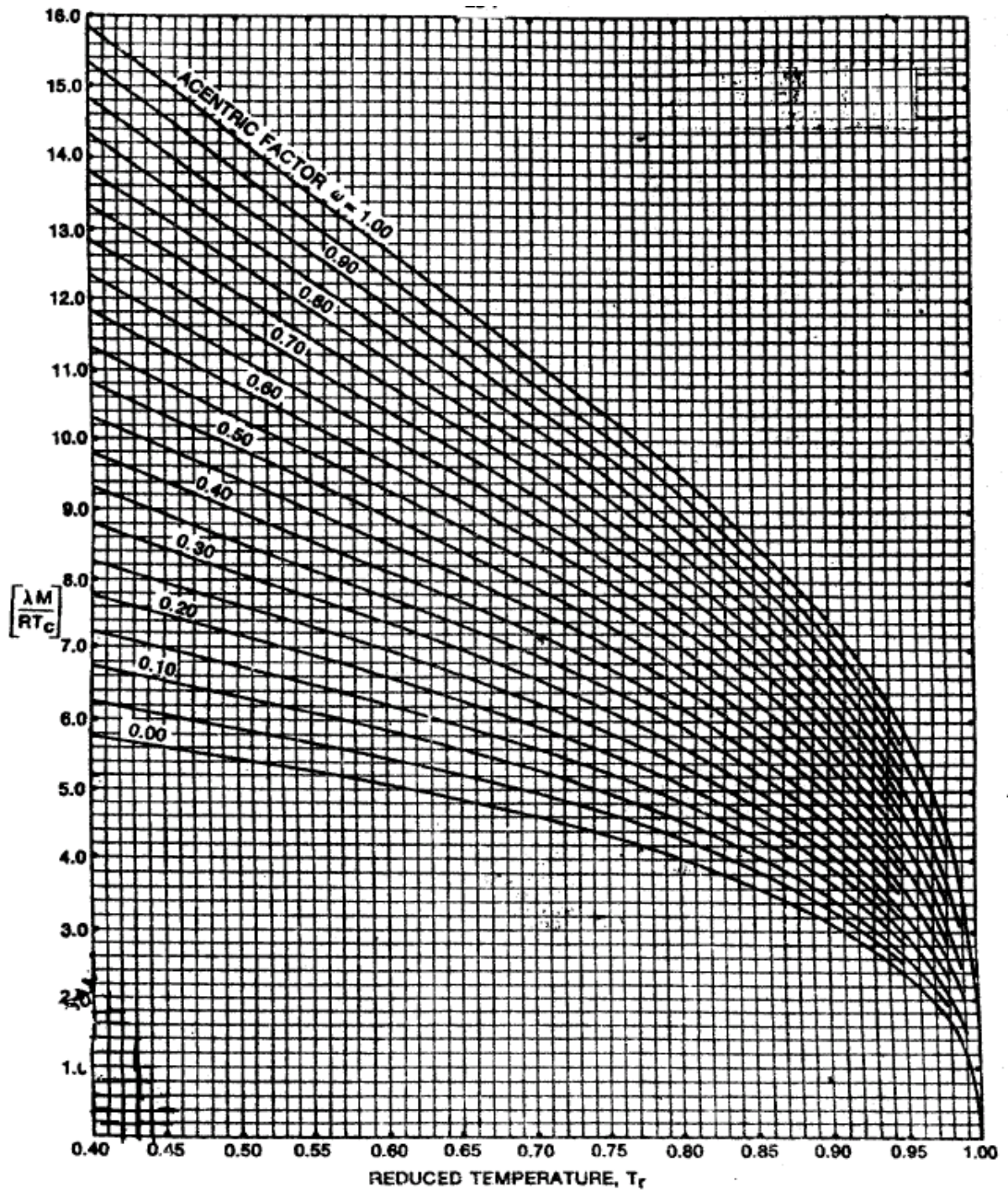


Fig. (3.5) : Variation de la chaleur de vaporisation pour différents facteurs acentriques d'après LEE KESLER

#### 4. Chaleur latente de vaporisation des mélanges de corps purs :

En ce qui concerne les mélanges de compositions qualitativement et quantitativement connues, il est possible de connaître la chaleur de vaporisation des mélanges. en faisant appel à l'additivité des propriétés.

Les règles d'additivité admises pour les enthalpies sont les suivantes :

##### En phase liquide:

L'enthalpie molaire est égale à la somme des produits des enthalpies molaires des constituants par leurs fractions molaires. Cette loi est valable jusqu'au voisinage du point critique , tant que le mélange reste idéal c'est à dire qu'il n'existe pas de chaleur de mixtion. Toutefois, les déviations par rapport à l'idéalité, même au delà du point critique, restent faibles en général, notamment dans le cas de mélanges d'hydrocarbures de la même famille.

##### En phase vapeur:

Sous basse pression (0-1 atm), les enthalpies sont également additives comme en phase liquide. A température constante, la variation d'enthalpie d'un mélange avec la pression est la même que celle d'un hydrocarbure pur ayant le même poids moléculaire.

#### 4.1 Chaleur latente de vaporisation d'un mélange de composition Connue :

L'enthalpie de vaporisation molaire d'un mélange liquide est égale à la somme des produits des enthalpies de vaporisation des constituants par leurs fractions molaires:

$$(\Delta H_v)_m = \sum X_i (\Delta H_v)_i \dots \dots \dots (3.18)$$

$(\Delta H_v)_m$  : est l'enthalpie de vaporisation du mélange.

$X_i$  : est la fraction molaire.

$(\Delta H_v)_i$  : est l'enthalpie de vaporisation du constituant i

Toutes les corrélations données dans le cas des corps purs peuvent donc s'appliquer à des mélanges dont nous connaissons la composition qualitative

#### 4.2. Chaleur latente azéotropique de vaporisation pour les mélanges azéotropique :

Deux corrélations pour les mélanges azéotropiques ont été établies par Tamir : [30]

**La première** est valable pour :  $0.5 < Tr < 0.85$

$$\Delta H_v = 8.345 \cdot 10^{-3} T_c [(11.944 - 11.476 Tr + 11.459 Tr^2) + \omega (-1.9778 + 15.456 Tr - 21.057 Tr^7)] \dots \dots \dots (3.19)$$

**La deuxième** est valable pour  $0.5 < Tr < 1$  elle est recommandée pour les mélanges binaire

$$\Delta H_v = 8.345 \cdot 10^{-3} T_c [(-0.52277 (Tr-1) - 5.600(Tr-1)) + \omega (9.1047 (Tr-1) - 10.101(Tr^7 - 1))] \dots\dots\dots (3.20)$$

$\Delta H_v$  est donnée en j/kgmole et  $T_c$  en k

### 4.3. Chaleur latente de vaporisation différentielle des mélanges d'hydrocarbures :

Trois différents types d'enthalpies de vaporisation peuvent être calculées. La chaleur de vaporisation intégrale isobare. La chaleur intégrale isotherme et la chaleur de vaporisation différentielle

$$\Delta H_{diff} = (M_F / (M_V - V)) [(M_L \cdot H_L \cdot L + M_V \cdot H_V \cdot V) / M_F - H_F] \dots\dots\dots (3.21)$$

Les indices F, V, L représentent respectivement l'alimentation, la vapeur et le liquide.

## 5. Chaleur de vaporisation des fractions pétrolières :

Les fractions pétrolières sont des mélanges de plusieurs centaines d'hydrocarbures inconnus, il est impossible d'avoir des valeurs réelles par les méthodes qu'on utilise pour les corps purs. Nous avons alors recours à des abaques construits à partir de corrélations.

### 5.1. Application de la loi des états correspondants:

#### ➤ Règle de Maxwell : [18]

Elle consiste à dire que la chaleur de vaporisation d'une fraction pétrolière est égale à la chaleur de vaporisation d'un hydrocarbure pur de même poids moléculaire ou de même  $T_{max}$  à une température pour laquelle cet hydrocarbure a une tension de vapeur égale à la pression considérée pour la fraction.

#### ➤ Corrélation de Riazi – Daubert : [31]

Une corrélation a été proposée par les auteurs pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières. Elle est de la forme :

$$q = a \cdot q_1^b \cdot q_2^c \dots\dots\dots (3.22)$$

a, b, c sont des constantes sont données dans le tableau (3.2)

$q_1$  et  $q_2$  sont des couples de paramètres caractérisant les forces et la taille moléculaire d'un composé. Dans le cas de l'enthalpie de vaporisation, les paires de paramètres sont :

$(T_b, SpGr)$ ,  $(T_b, I)$ ,  $(T_b, C/H)$ ,  $(MM, I)$ ,  $(MM, C/H)$ .

**Tableau (3.2) : les paramètres de la corrélation de Riazi – Daubert**

N	q1	q2	a	b	c	%erreur
$\Delta H_{v1}$	$T_b$	SpGr	8.20613	1.14086	$9.77 \cdot 10^{-3}$	1.6
$\Delta H_{v2}$	$T_b$	I	8.7718	1.129	0.024139	1.6
$\Delta H_{v3}$	$T_b$	C/H	8.19521	1.1355	0.01788	2.7
$\Delta H_{v4}$	MM	I	2252.1	0.5379	0.48021	2.6
$\Delta H_{v5}$	MM	C/H	344.44	0.72511	0.15676	2.7

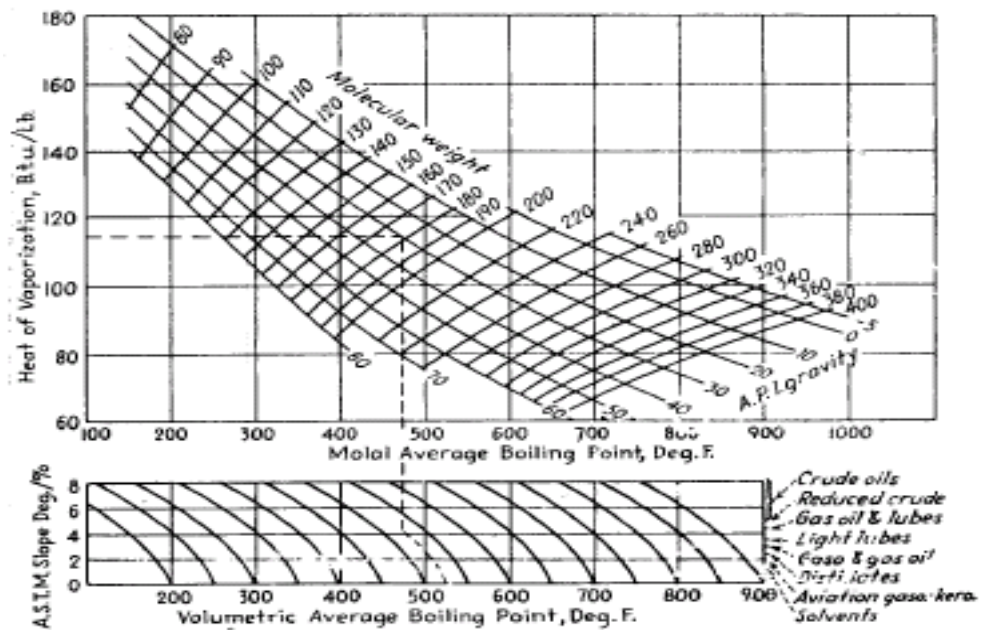
Avec les conditions suivantes :  $70 < MM < 300$  et  $80 < T_b < 650^\circ F$

➤ **Abaque de Watson et Hougen : [32]**

Watson et Hougen donnent une abaque donnant la chaleur de vaporisation en Btu/Lb en fonction de la température d'ébullition molaire et de la masse molaire et de la densité ; la pente de la courbe de distillation peut aussi être utilisée avec la masse molaire et permet d'atteindre la chaleur de vaporisation (**figure 3.6**)

Généralement, les pentes ASTM dont les suivantes :

	solvant	kérosène	essence et diesel	gas-oil	pétrole
pente	1	2	3	4	7

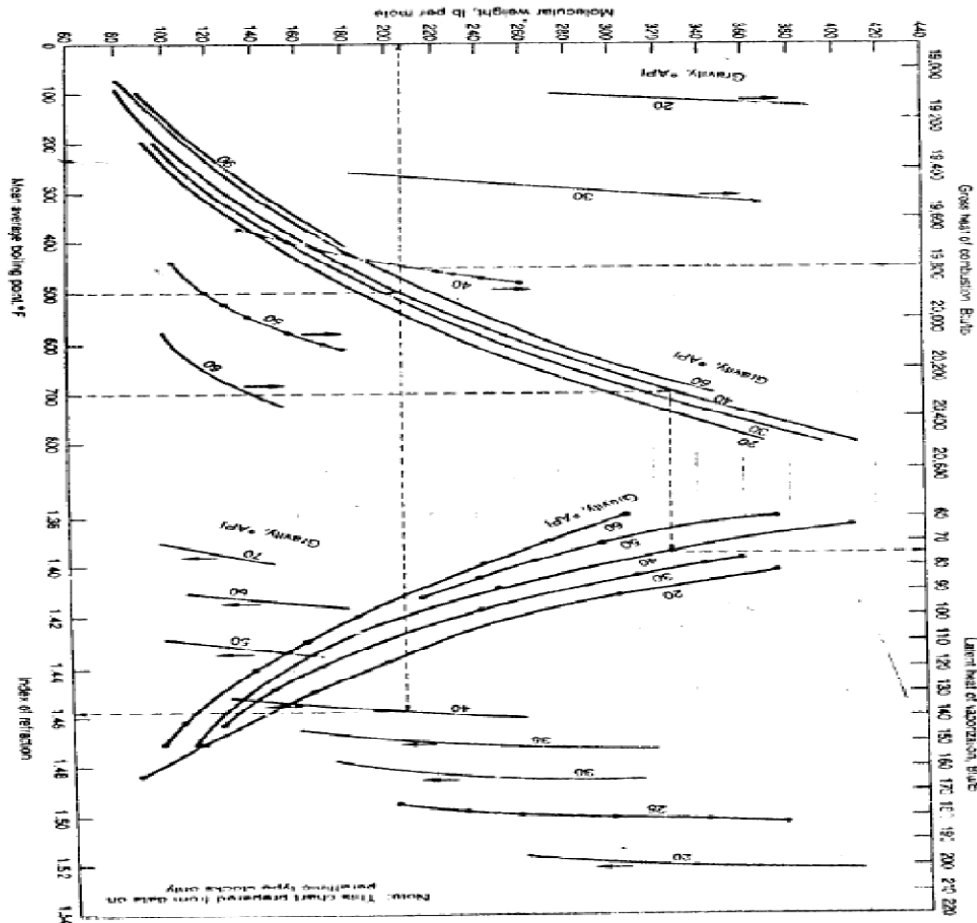


**Fig. (3.6) : Abaque de WASTON et HOUGEN pour la détermination de l'enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières**



➤ **Abaque de Adler et Hall [33]**

Adler et Hall proposent une abaque basée sur la connaissance de la température mean average, la gravité et ceci pour les fractions pétrolières issues de la distillation, cette abaque permet de même la détermination du pouvoir calorifique supérieur figure (3.7)



**Fig. (3.7) : Abaque de ALDER et HALL pour la détermination de l’enthalpie de vaporisation des fractions pétrolières**

**Conclusion :**

Plusieurs corrélations sont données et permettent de calculer les enthalpies de vaporisation, les plus classiques font appel à la tension de vapeur, donnée sous forme de l’équation de Clapeyron, c’est une façon expérimentale de déterminer la chaleur de vaporisation.

Pour les mélanges de corps purs et les fractions pétrolières en dehors de la loi des états correspondants utilisée par Maxwell , et de Riazi -Daubert , la seule possibilité d’atteindre la chaleur de vaporisation est d’utiliser les abaques données par Maxwell , ou encore l’abaque de Watson et Hougen .

## **Chapitre IV**

### **ETABLISSEMENT DE LA NOUVELLE CORRELATION**

## 1. Introduction :

Les méthodes de contribution de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable, vu la fiabilité des résultats qu'elles fournissent, cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

Pour pallier aux insuffisances des méthodes existantes, nous nous sommes proposés d'établir une nouvelle corrélation de contributions de groupes avec interactions, permettant une meilleure prédiction des enthalpies de vaporisation des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières en fonction de la température

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes donc attachés à développer une corrélation qui permet de calculer l'enthalpie de vaporisation des corps purs. La deuxième étape de notre travail a consisté en l'application de cette corrélation aux mélanges, quantitativement et qualitativement connus.

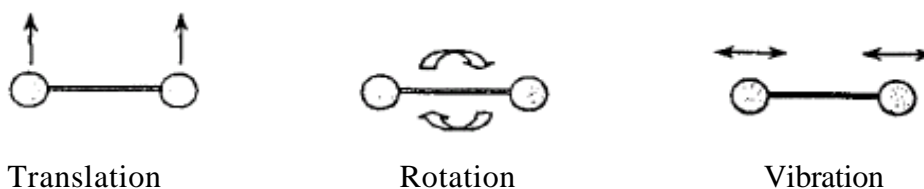
Nous sommes intéressés en dernier lieu, à appliquer cette corrélation aux fractions pétrolières, en faisant appel aux règles d'additivité conventionnelles.

## 2. Fondement thermodynamique:

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

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

Ainsi par exemple, l'énergie interne d'une mole d'une substance prise à l'état de gaz parfait et mesurée par rapport au zéro absolu s'exprime en fonction des niveaux énergétiques  $\varepsilon_i$  des molécules dues 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.



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \dots \dots \dots (4.1)$$

Où  $n_i$  représente le nombre de molécules occupant le niveau  $\varepsilon_i$ .

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

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \dots \dots \dots (4.2)$$

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

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \dots \dots \dots (4.3)$$

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

$$Q \text{ (totale)} = Q \text{ (translation)} * Q \text{ (rotation)} * Q \text{ (vibration)} \dots \dots \dots (4.4)$$

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

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

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

### 3. La démarche suivi:

Pour mettre au point cette corrélation, nous avons adopté la démarche suivante :

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

Cette étape consisté a collectée des données des enthalpies de vaporisation des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir des banques de données développées par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR (1995) développée par The Institute of Chemical Engineering de l'Université de Pennsylvanie.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température (100 à 650 k)

L'équation générale reliant  $\Delta H_v$  à la température a été donné à partir de la banque de donnée DIPPR. Elle est sous la forme suivante :

$$\Delta H_v = A (1 - T/T_c)^B$$

A et B paramètres de l'équation correspondant à chaque hydrocarbure après régression

Les données recueillies ont été enregistrées sur les feuilles de calcul Excel.

## 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 aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants caractéristiques de chacune des familles d'hydrocarbures.

-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		caractéristiques des Normale paraffines
-CH<	>C<		caractéristiques des Paraffines ramifiées
=CH <sub>2</sub>	=CH-	=C<	caractéristiques des Alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-		caractéristiques des Alcynes

En choisissant ces groupements, nous faisons la distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et un groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la contribution est attribuée au groupement -CH<sub>2</sub>- du n-hexane n'est pas la même que celle du -CH<sub>2</sub>- dans cyclohexane, de même que le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

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 termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements

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 (A 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-, -B-B-B-, -B-B-A et A-A ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.

**3-** Classifier par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille.

**Tableau (4.1) : Les différents groupements principaux d'interactions des normales paraffines, isoparaffines, alcènes et alcynes.**

Groupements principaux d'interactions			
n-paraffines	Isoparaffines	Alcènes	Alcynes
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ $\text{-CH}_3\dots\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=}$	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$
	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-}$	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-C=CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-C=CH}_2$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-}$	$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-}$	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$	$\text{CH}_3\text{-CH-C}\equiv$
	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-}$	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$	$\text{-C}\equiv\text{C-CH-}$
	$\text{CH}_3\text{-CH-CH-}$	$\text{CH}_3\text{-C=CH-}$	$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{-C-CH-}$		$\text{-CH-CH}_2\text{-C}\equiv$
	$\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-}$		$\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$
	$\text{CH}_3\text{-CH-C-}$		$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-}$
	$\text{-CH-CH}_2\text{-C-}$		
	$\text{-CH-CH-C-}$		

**Tableau (4.2) : Les différents groupements principaux d'interactions des naphènes et des aromatiques**

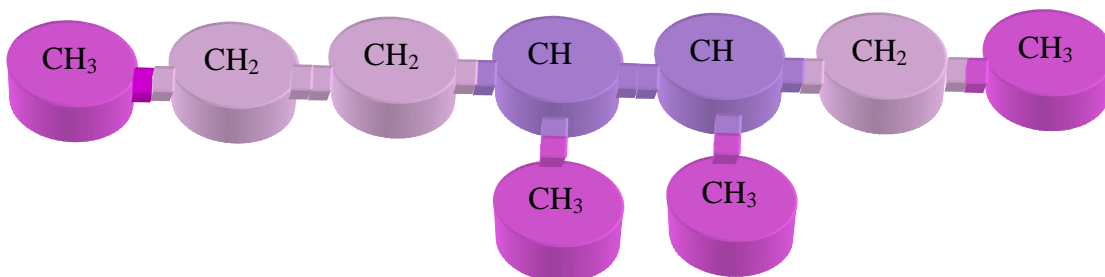
		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Groupements principaux d'interactions	Naphènes	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\underset{ }{\text{C}}-$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}\text{H}-$ $-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{C}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_c-\text{CH}_c-$ $-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_c-$ $\text{CH}_{3r}-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_c-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}_c-\text{CH}_{2c}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}_c-\text{CH}_{3r}-$
	Aromatiques	$=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ $=\text{CH}-\text{CH}=\underset{ }{\text{C}}-$ $-\text{CH}=\text{CH}-\underset{ }{\text{C}}=$ $-\text{CH}=\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=$ $-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-\underset{ }{\text{C}}=$ $-\underset{ }{\text{C}}=\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=$ $=\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $=\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=\underset{ }{\text{C}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=$ $-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\underset{ }{\text{C}}=$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}-\text{CH}=$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_r-\underset{ }{\text{C}}=$ $\text{CH}_{3r}-\underset{ }{\text{C}}=\text{C}=$ $-\underset{ }{\text{C}}\text{H}_r-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}=$

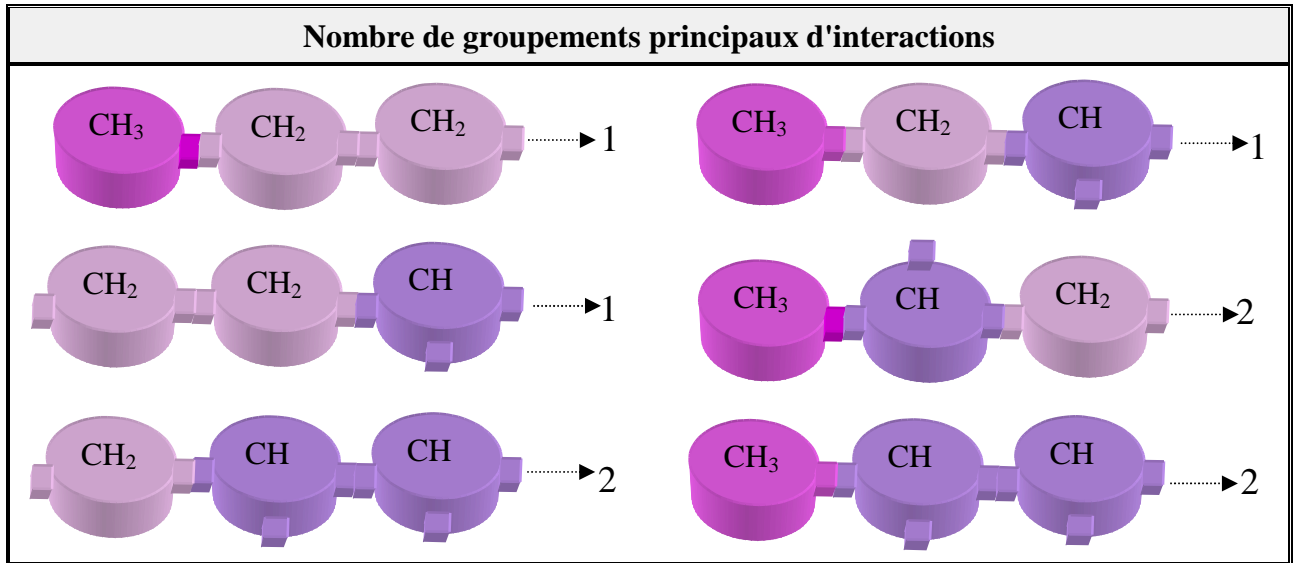
Avec :  $r$  : ramification;  
 $c$  : cycle.

➤ Exemples de termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements :

**1- Isoparaffine:**

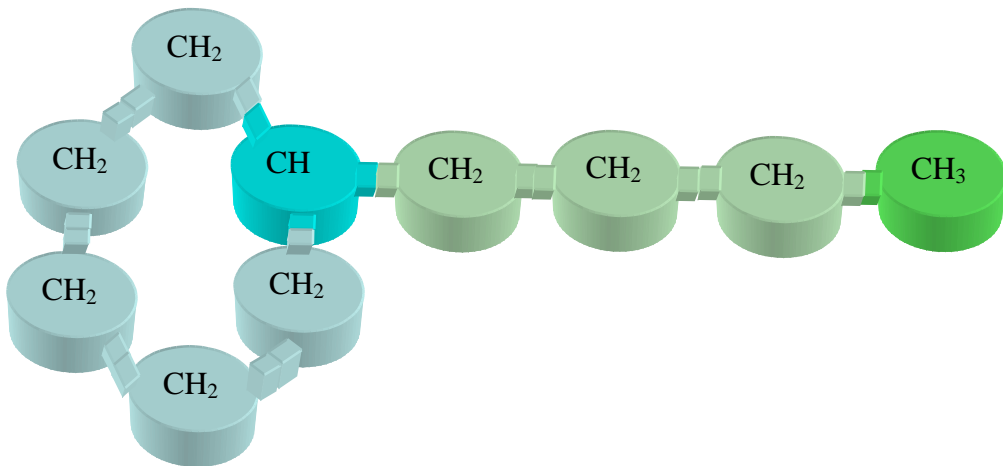
**4,5 dimethylheptane**



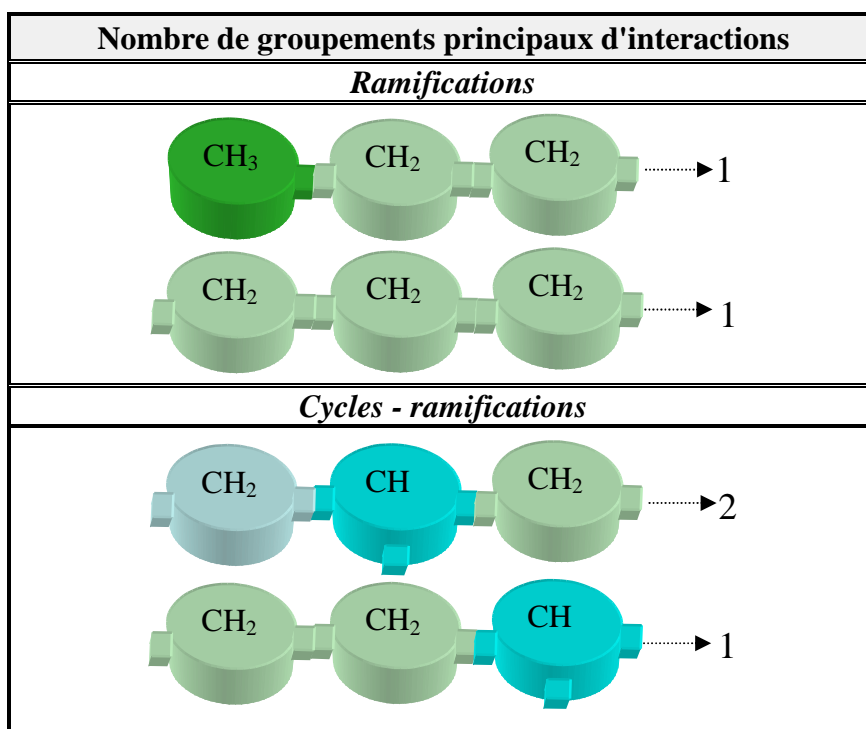
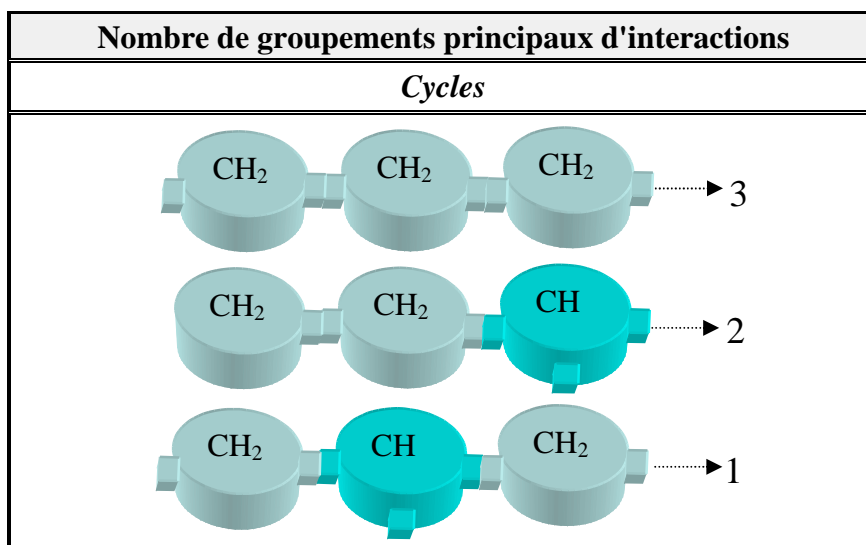


**2- Naphtène :**

**n-butylcyclohexane**







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

Dans notre cas, pour établir nos corrélations; nous avons testé différentes équations mathématiques découlant de la forme généralisée  $F(\theta)$  reliant les paramètres de l'équation générale et les contributions  $\Delta\theta_i$  et  $\Delta\theta_j$  des groupements structuraux et des groupements principaux d'interactions de type i et j, tel que le montre l'équation (4.5) suivante:

$$F(\theta) = a + b \times \sum (n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j) + c \times \sum (n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j)^m + d \times \sum (n_i \Delta\theta_i + n_j \Delta\theta_j)^n \quad (4.5)$$

Les termes :

$\Delta\theta_i$  : comprend les valeurs des contributions des groupements spécifiques.

$\Delta\theta_j$  : comprend les valeurs des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.

Les paramètres **a**, **b**, **c**, **d**, **m** et **n** sont des constantes déterminées par régression multilinéaire moyennant l'algorithme de Marquardt-Levenbrg (logiciel Sigma-Plot). Le processus étant itératif, il converge lorsque la différence entre les normes des résidus entre deux itérations successives devient inférieure à la tolérance qu'on se fixe. La régression fournit en même temps les valeurs des contributions des différents groupements et les valeurs des nouveaux termes d'interactions entre les groupements structuraux.

Cependant ce logiciel est limité à l'utilisation de 25 paramètres et c'est pourquoi nous n'avons pas tenu compte des plus faibles interactions c'est-à-dire celles qui contribuent le moins possible dans chaque famille.

La forme généralisée de l'équation (4.5) a été établie de manière à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Vingt (20) équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée comme suit :

- $a = 0, c = 0$  et  $d = 0$
- $c = 0$  et  $d = 0$
- $d = 0$
- $a, b, c$  et  $d \neq 0$

Où encore que l'on modifie la forme de la fonction F :

- $F(\theta) = \theta$
- $F(\theta) = \exp(\theta/p)$
- $F(\theta) = (1/\theta)^p$
- $F(\theta) = (MM/\theta)$
- $F(\theta) = (T_b/\theta)$

Où  $\theta$  est l'un des paramètres de l'équation générale  $\Delta H_v(T)$ , **MM** la masse molaire, **T<sub>b</sub>** la température d'ébullition et **p** une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Les vingt équations doivent être testées et 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 écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de la base de donnée.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes avec interaction sont reportées dans le tableau (4.4)

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

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

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

Eq.	F( $\theta$ )
Eq. 1	$\theta = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 2	$Exp(\theta / P) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 3	$(1/\theta)^P = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 4	$(MM / \theta) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 5	$(Teb / \theta) = b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 6	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 7	$Exp(\theta / P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 8	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq. 9	$(MM / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq.10	$(Teb / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)$
Eq.11	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
Eq.12	$Exp(\theta / P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
Eq.13	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
Eq.14	$(MM / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
Eq.15	$(Teb / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m$
Eq.16	$\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
Eq.17	$Exp(\theta / P) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
Eq.18	$(1/\theta)^P = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
Eq.19	$(MM / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$
Eq.20	$(Teb / \theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$

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

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

### 4. Résultats obtenus par la méthode de contribution de groupes :

#### 4.1 Les équations proposées pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation :

L'équation proposée par la banque de données « DIPPR » est la suivante :

$$\Delta H_v = A (1 - T/T_c)^B$$

Avec :

$\Delta H_v$  est exprimée en j/kmole , T et  $T_c$  en K

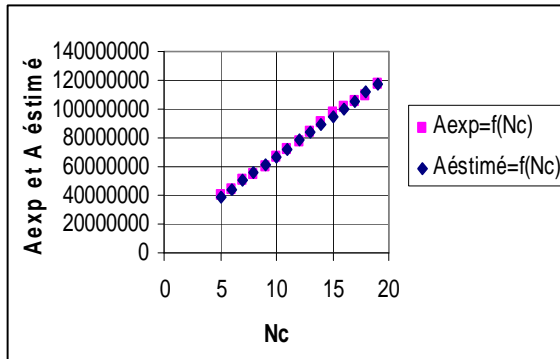
Nous avons alors appliqué la procédure de régression décrite précédemment (à l'aide du logiciel sigma plot) sur les constantes A et B, les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations découlant de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes avec interaction sont regroupées dans les tableaux (4.5), (4.6) respectivement pour les constantes A et B

#### La constante A :

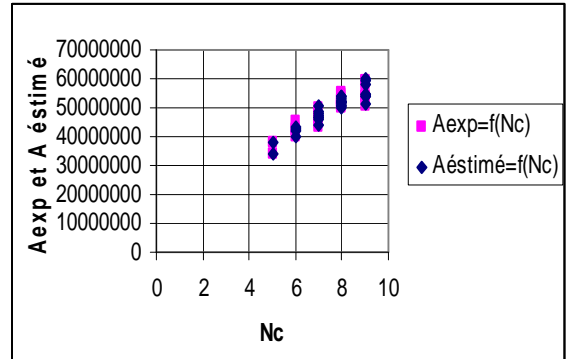
**Tableau (4.5): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation de la constante A**

famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Intervalle	C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub>	
Nb.Points	15	35	33	18	37	138
eqt 1	1,06	1,2	1,13	2,76	2,18	1,63
eqt 2	23,28	3,83	1,4	-	8,22	-
eqt 3	5,8	1,25	1,34	2,04	1,97	2,06
eqt 4	1,9	1,15	1,64	-	-	-
eqt 5	1,93	1,2	8,74	-	-	-
eqt 6	1,06	1,25	1,13	0,85	45,34	12,97
eqt 7	23,29	3,02	1,2	0,83	11,14	6,68
eqt 8	5,6	1,29	1,34	0,86	2,52	2,04
eqt 9	1,9	1,25	1,64	0,86	1,63	1,46
eqt 10	1,93	1,24	8,74	0,84	2,41	3,37
eqt 11	1,09	1,31	1,26	0,85	1,59	1,29
eqt 12	21,65	3,65	4,61	0,72	7,48	6,48
eqt 13	3,9	1,35	1,31	0,86	1,59	1,62
eqt 14	1,48	1,41	1,73	0,86	1,58	1,47
eqt 15	14,64	1,65	1,31	3,79	-	-
eqt 16	14,35	1,35	1,28	0,85	1,62	2,75
eqt 17	23,21	3,33	12,49	4,42	4,63	8,17
eqt 18	14,32	1,53	1,35	0,86	1,58	2,80
eqt 19	1,9	1,46	1,54	0,86	1,9	1,57
eqt 20	0,98	1,23	3,27	1,04	1,81	1,82

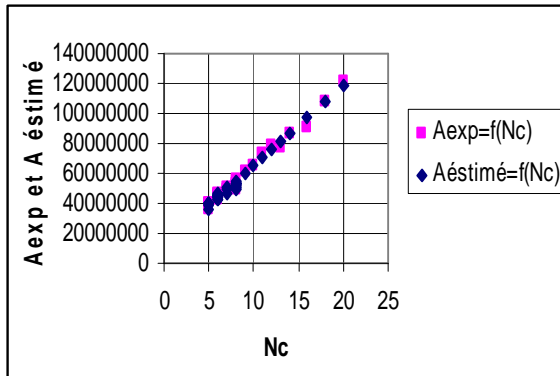
**Représentation graphique du paramètre A :**



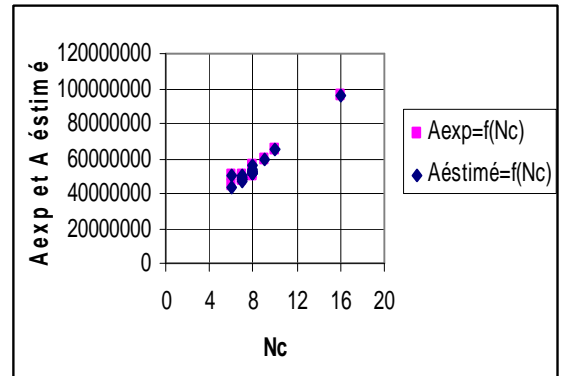
A exp et A estimé en fonction de Nc des n-paraffines



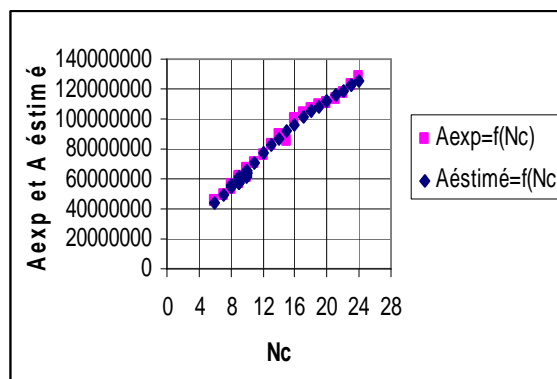
A exp et A estimé en fonction de Nc des iso-paraffines



A exp et A estimé en fonction de Nc des Oléfines



A exp et A estimé en fonction de Nc des Naphtènes

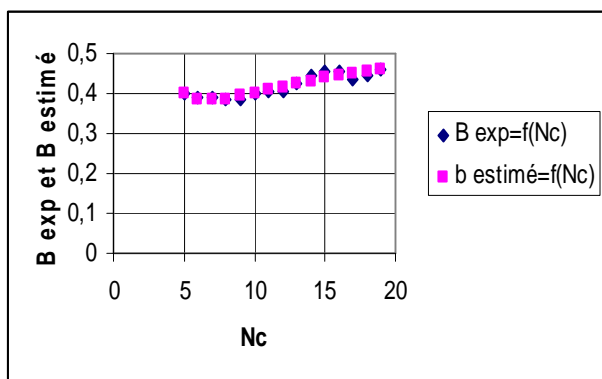


A exp et A estimé en fonction de Nc des Aromatiques

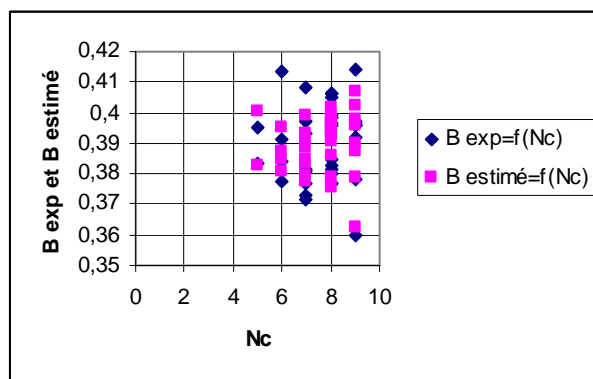
**Fig. (4.1) : la représentation graphique de la constante A**

**La constante B:****Tableau (4.6): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les 20 équations pour l'estimation de la constante B**

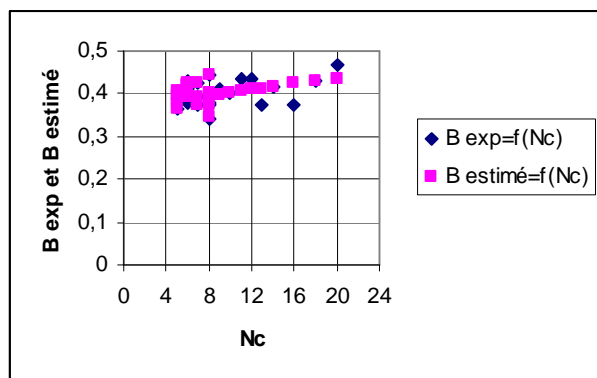
famille	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD%
Intervalle	C <sub>5</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub>	
Nb.Points	15	35	33	18	37	138
eqt 1	2,09	1,16	2,12	3,61	3,62	2,47
eqt 2	2,44	1,49	2,19	-	-	-
eqt 3	2,44	1,48	2,14	1,67	3,77	2,38
eqt 4	3,37	1,21	2,28	-	-	-
eqt 5	4,22	1,25	2,63	-	-	-
eqt 6	2,42	1,48	2,12	1,66	3,77	2,37
eqt 7	2,62	1,48	2,18	1,7	3,73	2,40
eqt 8	2,44	1,49	2,12	1,66	3,77	2,38
eqt 9	3,37	1,51	2,28	1,89	3,73	2,54
eqt 10	4,22	1,48	2,63	1,72	3,15	2,53
eqt 11	2,42	1,87	2,12	1,67	4,37	2,63
eqt 12	3,33	1,99	2,25	2,08	4,07	2,77
eqt 13	2,44	2,01	2,16	1,67	4,38	2,68
eqt 14	1,74	1,74	2,11	1,64	-	-
eqt 15	1,83	1,51	2,11	1,7	-	-
eqt 16	2,42	2,01	2,15	1,66	4,37	2,68
eqt 17	2,88	2,2	2,68	2,01	4,14	2,88
eqt 18	2,42	1,96	2,19	1,67	4,37	2,67
eqt 19	1,74	1,78	2,22	1,82	3,42	2,33
eqt 20	1,83	1,65	2,66	1,71	3,44	2,40

**La représentation graphique de la constante B :**

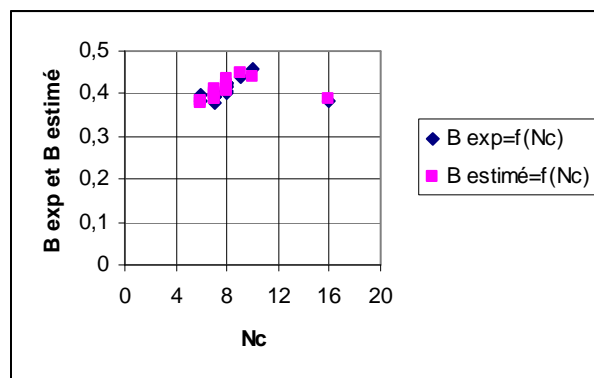
B exp et B estimé en fonction de Nc des n-paraffines



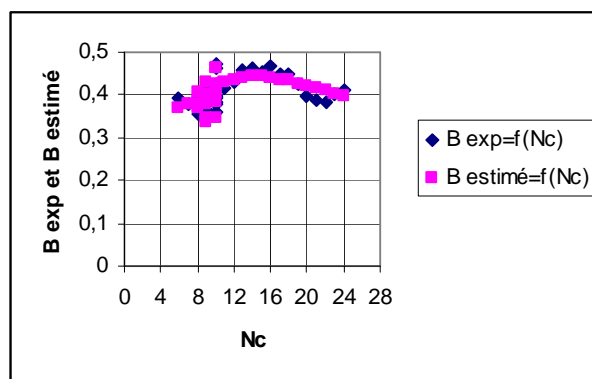
B exp et B estimé en fonction de Nc des iso-paraffines



B exp et B estimé en fonction de Nc des  
Oléfines



B exp et B estimé en fonction de Nc des  
Naphtènes



B exp et B estimé en fonction de Nc des  
Aromatiques

**Fig. (4.2) : La représentation graphique de la constante B**

### Analyse des résultats :

Nous avons représenté les différentes valeurs des paramètres A et B (référence et estimé), en fonction du nombre d'atome de carbone (Nc).

A partir de ces résultats, nous avons sélectionné la meilleure équation pour l'estimation de chaque constante. Comme ceci :

### La constante A :

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que **l'équation 11** a fourni relativement le plus faible écart moyen (1.29%). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

$$A = a + b \times \left( \sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left( \sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$$





		Naphtènes			Aromatiques
Equation		Eq 11	Equation		Eq 11
Paramètres			Paramètres		
	a	16282193,3		a	-15647428,6
	b	22,1665989		b	-4,81131743
	c	12959,8011		c	68852,1317
	m	0,5319444		m	0,50474669
Groupements structuraux			Groupements structuraux		
	CH3	44398,1163		-CH3	53175,9389
	CH2	34389,882		-CH2-	271456,811
	CH	42917,0212		-CH<	302109,982
	C	116771,968		>C<	477111,553
				=CH-	43757,8544
				=C<	45563,544
Groupements principaux d'interactions			Groupements principaux d'interactions		
Cycles- Ramifications	CH2r-CHc-CH2c	79670,3701	Cycles - Ramifications	CH2r-C-CH=	21889,4097
	CH2r-CH2r-CHc	72271,4972		CH2r-C=CH-	-13316,1082
	CH3r-CHc-CH2c	14607,2621			
	CH3r-CHc-CHc	14381,1117			
Ramifications	CH3-CH2-CH2	72271,4972	Ramifications	CH3-CH2-CH2	-110214,647
	CH2-CH2-CH2	131518,705		CH2-CH2-CH2	-16309,7454
			CH3-C=CH-	88422,5709	
			CH3-C-CH=	12670,3175	
			CH2-CH2-C=	-110214,647	

Cycles	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	89640,2866	Cycles	CH-CH=CH-	82620,6895
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	35973,1679		CH-CH=C-	26541,2225
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	61990,6156		CH=CH-C=	173008,653
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	14381,1117		CH=C-CH=	32624,6607
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	58385,4839		C=CH-C=	136287,196
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	116770,968		C=C-CH=	46436,9893
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	3385,09777		C-C=CH-	159008,901
					C-C=C-
<b>Termes de position</b>					
Cis		159457.069			
Trans		142117.832			

**Tableau (4.7): les valeurs des paramètres de l'équation 11**

### La constante B :

Les résultats obtenus pour les 20 équations montrent que **l'équation 19** a fourni relativement le plus faible écart moyen (2.33%). De ce fait nous l'avons sélectionnée comme étant la meilleure corrélation pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

$$(MM / B) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$$

Et les valeurs des paramètres de cette équation sont données dans le tableau suivant :

n-paraffines	
Equation	Eq 19
<b>Paramètres</b>	
a	28,0053459
b	82,8886734
c	-943,091941
m	-3,20182293
d	-943,091941
n	-3,20182293
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH3	0,66241163
-CH2-	0,7391905
<b>Groupements principaux d'interactions</b>	
CH3-CH2-CH2	-0,33779364
CH2-CH2-CH2	-0,4523436
CH3-CH3	0,32456277

so-paraffines	
Equation	Eq 19
<b>Paramètres</b>	
a	28,215093
b	85,516316
c	-337,291074
m	-2,27143952
d	-337,291074
n	-2,27143952
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH3	0,89485725
-CH2-	0,53841215
-CH<	-0,4954034
>C<	-0,9173492
<b>Groupements principaux d'interactions</b>	
CH3-CH-CH2	0,01719311
CH3-CH-CH3	0,03450571
CH3-CH2-CH2	-0,27999073
CH3-C-CH3	0,00632537
CH3-CH2-CH	-0,15324476
CH2-CH2-CH	-0,14058059
CH3-C-CH2	-0,0233563
CH2-CH-CH2	-0,04548205
CH3-CH-CH	0,07576622
CH2-CH2-CH2	-0,25785315
CH2-CH-CH	0,03691472
CH3-C-CH	-0,05359021
CH3-CH2-C	-0,1727451
CH3-CH-C	0,16585181
CH2-CH2-C	-0,22570371

Olifines	
Equation	Eq 19
<b>Paramètres</b>	
a	171,772769
b	86,755672
c	-20,5650465
m	1,08390988
d	-20,5650465
n	1,08390988
<b>Groupements structuraux</b>	
-CH3	0,66048516
-CH2-	0,36523331
-CH<	-3,15423887
=CH2	-1,51020232
=CH-	0,45895237
=C<	0,07964906
<b>Groupements principaux d'interactions</b>	
CH2-CH2-CH2	0,51351039
CH2-CH2-CH3	-0,00652817
CH2-CH2-CH=	0,21906387
CH2-CH=CH2	-0,54452568
CH3-CH=CH-	-1,36368123
CH2-CH=CH	-1,36368123
CH3-CH2-CH=	-0,19213049
CH3-CH-CH3	3,28138172
CH3-C=CH-	-0,48918152
CH3-C-CH3-	-1,13515176
CH3-CH-CH=	-0,06901301
<b>Termes de position</b>	
Cis	0,45140964
Trans	0,38985524

		Naphtènes				Aromatiques		
Equation		Eq 19		Equation		Eq 19		
Paramètres				Paramètres				
	a		190,914337		a		229,815118	
	b		70,9504934		b		-1,18803985	
	c		-45,8017618		c		0,00342642	
	m		0,84112536		m		2,00381906	
	d		-45,8017618		d		0,00342642	
	n		0,84112536		n		2,00381906	
Groupements structuraux				Groupements structuraux				
	-CH3		1,1570484		-CH3		18,5953768	
	CH2		0,91307588		-CH2-		-14,3026531	
	CH		0,09833565		-CH<		26,3677764	
	C		0,7176462		>C<		-7,79916101	
					=CH-		4,0982242	
					=C<		16,6484654	
Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions				
Cycles - Ramifications	CH2r-CHc-CH2c		0,23554393	Cycles - Ramifications	CH2r-C-CH=		-1,15203066	
	CH2r-CH2r-CHc		-0,12015141		CH2r-C=CH-		27,6107699	
	CH3r-CHc-CH2c		-0,17340012					
	CH3r-CHc-CHc		0,47243954					
Ramifications	CH3-CH2-CH2		-0,12015141	Ramifications	CH3-CH2-CH2		-37,6410153	
	CH2-CH2-CH2		1,04494489		CH2-CH2-CH2		25,9203693	
					CH3-C=CH-		0,31871196	

<b>Cycles</b>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,29450602	<b>Cycles</b>	CH-CH=CH-	21,2852671
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH	0,81743311		CH-CH=C-	31,5408522
	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	0,49850345		CH=CH-C=	10,8888442
	CH <sub>2</sub> -CH-CH	0,47243954		CH=C-CH=	18,7448427
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C	0,3588231		C=CH-C=	16,3801312
	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub>	0,7176462		C=C-CH=	34,524875
	CH-CH <sub>2</sub> -CH	1,06819375		C-C=CH-	2,64481157
			C-C=C-	20,7506236	
Termes de position					
Cis		0,59676853			
Trans		0,65668328			

**Tableau (4.8) : les valeurs des paramètres de l'équation 19**

Une fois cette étape de détermination des constantes A et B de l'équation générale  $\Delta H_v = A (1 - T/T_c)^B$  est achevée, nous avons procédé au calcul de l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs.

Nous avons testé la corrélation pour les deux températures (298.15k et  $T_b$ ) afin que de vérifier la validité de notre corrélation quelque soit la température choisie.

Les déviations moyennes et absolues obtenues en comparant l'enthalpie de vaporisation calculée par notre corrélation et celle trouvé dans la banque de donnée « DIPPR » ( $\Delta H_v$  de référence) sont enregistré dans le tableau (4.9).

**Tableau (4.9) : Les déviations absolues moyennes enregistrées par l'équation établie pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation a différentes températures**

Famille	n-paraffines	Iso paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Nb.pts	15	35	25	18	35	128
corrélacion proposée à 298,15 K	0,8	0,95	0,83	0,46	1,06	0,87
corrélacion proposée à $T_b$	0,69	0,86	0,4	0,52	1,28	0,82

**Commentaire :**

Les écarts enregistrés par notre méthode par rapport à la référence. En faisant comparer l'enthalpie de vaporisation sont très faibles. De même nous constatons que la variation de la température n'influe pas sur la validité de la méthode proposée, les températures ont donné des AAD% de même ordre de grandeur (0,87% ; 0,82%)

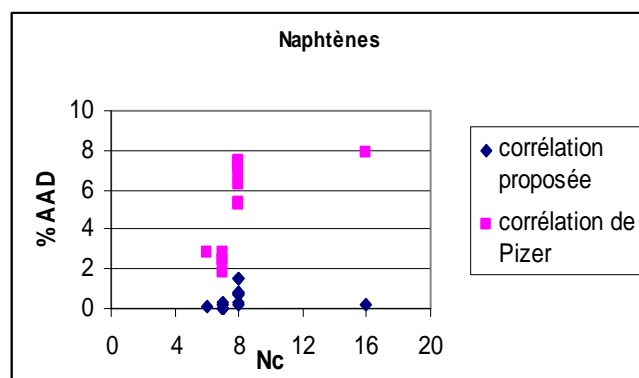
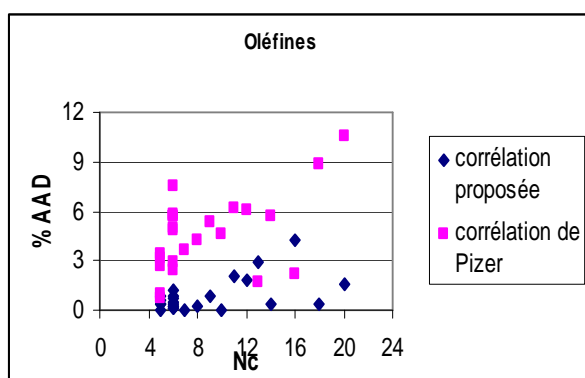
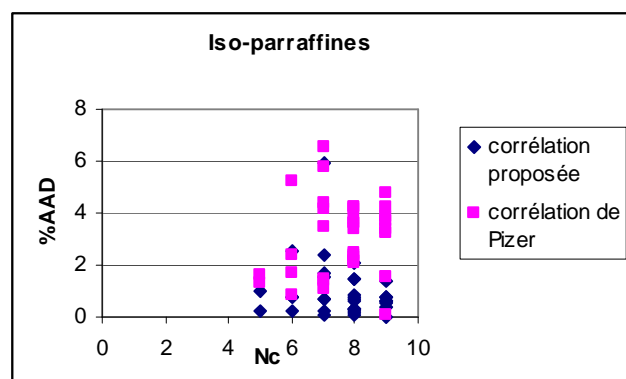
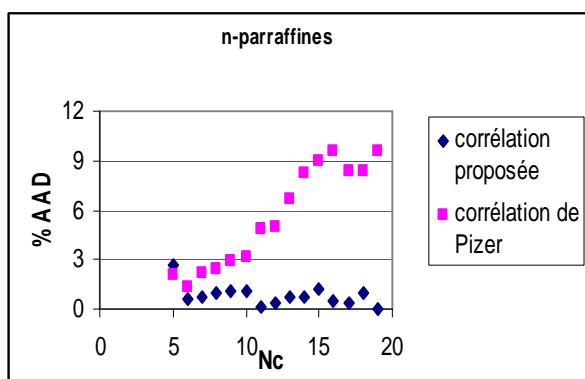
### 5. Comparaisons de notre méthode avec la corrélation de Pitzer :

**Tableau (4.10) : comparaison de notre corrélation et celle de Pitzer**

Famille	n-paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Nb.pts	15	35	25	18	35	128
Corrélation proposée	0,8	0,95	0,83	0,46	1,06	<b>0,87</b>
Corrélation de Pitzer	5,57	3,04	4,62	5,78	4,33	<b>4,38</b>

#### Analyse des résultats obtenus :

Dans le tableau (4.10) nous avons présenté les différentes AAD (%) obtenues par notre méthode et celles de Pitzer à 298.15 K pour les différentes familles. Si nous analysons ces résultats nous constatons que notre méthode a donné une AAD (%) très faible et inférieure à celle obtenue par la méthode de Pitzer



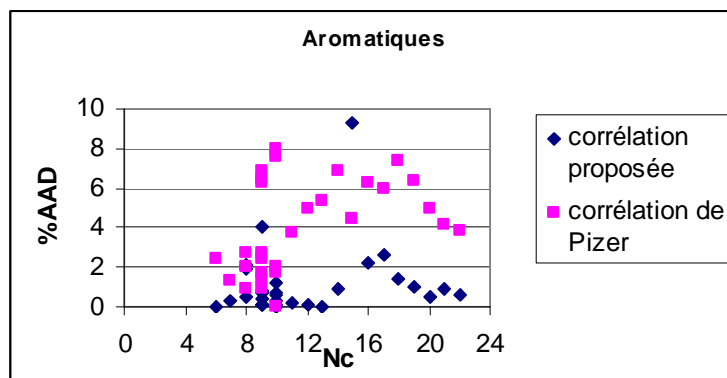


Fig. (4.3) : Représentation graphique des écarts enregistrés par notre méthode et celle de Pitzer

### 6. Exemple d'application :

Nous avons choisi deux hydrocarbures (n-heptane et le n-Pentadécane), pour appliquer les corrélations établies :

- **Groupements structureux et d'interactions :**

Nbre de groupements	-CH3	-CH2-	CH3-CH2-CH2	CH2-CH2-CH2	CH3-CH3
n-heptane	2	5	2	3	1
n-Pentadécane	2	13	2	11	1

- Calcul de A :

La corrélation établie pour la constante A est la suivante :

$$A = a + b \times \left( \sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right) + c \times \left( \sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j \right)^m$$

Les paramètres de l'équation donnant A sont les suivants :

a	-1602676,75
b	14,1088334
c	9375,83247
m	0,4207379
-CH3	306279,945
-CH2-	161958,05
CH3-CH2-CH2	306279,945
CH2-CH2-CH2	218463,261
CH3-CH3	612558,89

On trouve :

Pour le n-heptane            A = 50181868,1  
                                   n-Pentadécane        A=94759952.4

- Calcul de B :

La corrélation établie pour la constante A est la suivante :

$$(MM / B) = a + b \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j)^n$$

Les paramètres de l'équation donnant B sont les suivants :

a	28,0053459
b	82,8886734
c	-943,091941
m	-3,20182293
d	-943,091941
n	-3,20182293
-CH3	0,66241163
-CH2-	0,7391905
CH3-CH2-CH2	-0,33779364
CH2-CH2-CH2	-0,4523436
CH3-CH3	0,32456277

On trouve :

Pour le n-heptane B = 0.38

n-Pentadécane B = 0,44

La corrélation proposée est la suivante :

$$\Delta H_v = A (1 - T/T_c)^B$$

A une température de 298.15 k on trouve :

Pour le n-heptane  $\Delta H_v = 36,91$  kJ/mole ( $\Delta H_v$  référence=36.63) %AAD=0.76

n-Pentadécane  $\Delta H_v = 74,55$  kJ/mole ( $\Delta H_v$  référence=75.13) %AAD=0.77

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons établi des équations de contribution de groupes des paramètres A et B de l'équation proposée, afin de calculer l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures purs de types : n-paraffines, iso- paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques.

Par la suite, nous avons comparé les résultats obtenus par notre méthode avec ceux de la corrélation de Pitzer par rapport à la référence, nous avons constaté que ces écarts fournis par notre méthode sont très faibles.

L'avantage de notre méthode, réside dans le fait qu'elle permet de calculer l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures connaissant seulement leurs structures chimiques et leurs masses molaires.



*Chapitre V*

**APPLICATION DE LA CORRELAION  
ETABLIE AUX MELANGES ET AUX  
FRACTIONS PETROLIERES**

## 1. Introduction :

Dans ce qui suit, nous avons appliqué la nouvelle corrélation établie à quelques mélanges simples de composition connue ainsi qu'à des fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) en se basant sur la règle d'additivité.

## 2. Application aux mélanges simples :

Nous avons considéré une quarantaine de mélanges d'hydrocarbures binaires et ternaires dont la composition est connue. Ces mélanges représentent une combinaison d'hydrocarbures appartenant soit à la même famille, soit à des familles différentes.

Pour calculer l'enthalpie de vaporisation des mélanges de composition connue, nous avons appliqué la règle d'additivité qui consiste à pondérer en pourcentages molaires l'enthalpie de vaporisation des différents constituants,  
Soit :

$$\Delta H_{vm} = \sum \Delta H_{vi} * X_i / \sum X_i$$

Avec :

$\Delta H_{vm}$  : l'enthalpie de vaporisation du mélange en kJ/mole

$\Delta H_{vi}$  : l'enthalpie de vaporisation du constituant i dans le mélange obtenue par les différentes corrélations en kJ/mole

$X_i$  : la fraction molaire du constituant i

En utilisant la règle de mélange précédente, nous avons calculé les valeurs des l'enthalpies de vaporisation de quarante mélanges à partir des valeurs données par la référence (littérature) et celles obtenues par la corrélation établie. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus par notre nouvelle corrélation à ceux de la référence ainsi qu'à d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

### 2.1. Mélanges binaires :

Les mélanges binaires que nous avons étudiés sont représentés dans le **tableau (5.1)** suivant :

**TABLEAU (5.1) : Liste des mélanges binaires étudiés**

N° du mélange	Constituant « 1 »	Constituant « 2 »
M1	Hexane	Heptane
M2	Benzène	Toluène
M3	Hexane	Cycloheptane
M4	Benzène	Cycloheptane
M5	Hexane	Benzène
M6	Tridécano	Tétradécano
M7	Pentadécano	Heptane
M8	Heptane	Méthylcyclohexane
M9	Heptane	Ethylbenzène
M10	Ethylbenzène	Hexane
M11	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane
M12	Méthylcyclohexane	Hexane
M13	Hexane	Nonane
M14	Hexane	Heptane
M15	Hexane	Heptane
M16	Tétradécano	Hexane
M17	Hexane	Décane
M18	Benzène	Toluène
M19	Benzène	Cycloheptane
M20	Heptane	Méthylcyclohexane

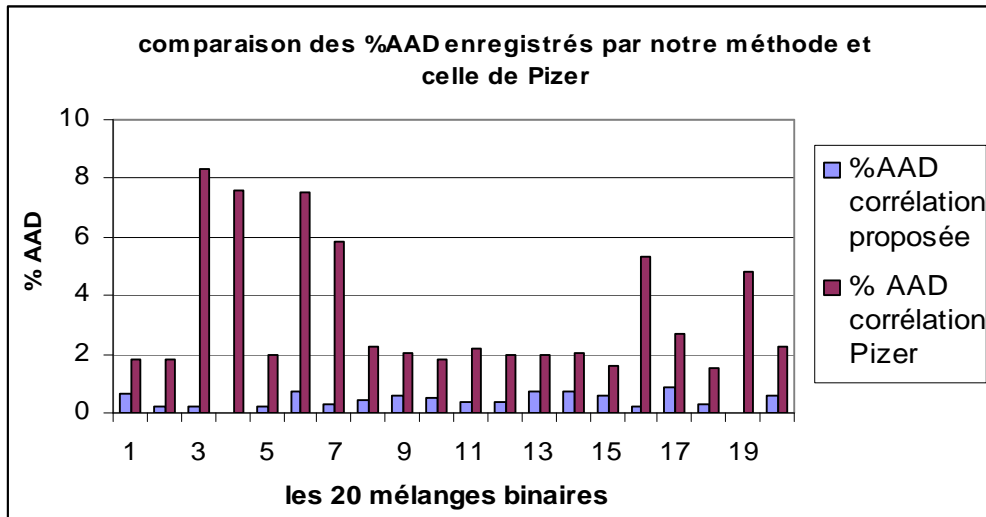
Les résultats obtenus lors du calcul des enthalpies de vaporisation des 20 mélanges binaires à 298.15 k sont représentés dans le tableau (5.2) suivant :

**Tableau (5.2) : Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation des mélanges binaires par différentes méthodes**

mélange	Composition		Valeur de référence (kJ/mole)	Corrélation proposée (kJ/mole)	corrélation Pitzer (kJ/mole)	% AAD	
	% molaire					Corrélation proposée	Corrélation Pitzer
N°	% mol 1	% mol2					
M1	44	56	34,3904	34,6176	33,7644	0,66	1,82
M2	45	55	36,0875	36,1545	35,438	0,19	1,80
M3	46	54	34,6072	34,6754	31,731	0,20	8,31
M4	55	45	35,3115	35,3015	32,6285	0,03	7,60
M5	45	55	32,7555	32,822	32,111	0,20	1,97
M6	48	52	68,2376	67,752	63,1236	0,71	7,49
M7	36	64	50,598	50,4604	47,6508	0,27	5,82
M8	44	56	36,0196	36,1876	35,1948	0,47	2,29
M9	44	56	39,7604	40,0012	38,9356	0,61	2,07
M10	62	38	38,1616	38,3526	37,465	0,50	1,83
M11	55	45	39,214	39,3655	38,354	0,39	2,19
M12	56	44	33,78	33,8952	33,1092	0,34	1,99
M13	68	32	36,2216	36,4904	35,4972	0,74	2,00
M14	17	83	35,7647	36,0243	35,0442	0,73	2,01
M15	71	29	33,0161	33,2109	32,4846	0,59	1,61
M16	38	62	46,3296	46,2388	43,8552	0,20	5,34
M17	35	65	44,1045	44,505	42,9075	0,91	2,71
M18	17	83	37,2775	37,3837	36,7148	0,28	1,51
M19	80	20	34,444	34,434	32,796	0,03	4,78
M20	65	35	36,2485	36,4585	35,4405	0,58	2,23
<b>% AAD Moyennes</b>						<b>0,43</b>	<b>3,37</b>

En analysant les résultats présentés dans le tableau (5.2) nous remarquons que les déviations moyennes absolues enregistrées par notre corrélation sont plus faibles, comparées à celles obtenues par la méthode de Pitzer et ceci pour tous les mélanges étudiés

**Fig. (5.1) : Représentation graphique des %AAD enregistrés par notre corrélation et celle de Pitzer**



## 2.2 Mélanges ternaires :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons appliquée les mêmes calculs à des mélanges ternaires dont les compositions sont reportées dans le tableau suivant :

**TABLEAU (5.3) : Composition des mélanges ternaires**

Mélange			
N°	Composé 1	Composé 2	Composé 3
M1	Hexane	Heptane	Nonane
M2	Hexane	Tridécane	Tétradécane
M3	ethylcyclohexane	Benzène	Hexane
M4	Cyclohéptane	Toluène	Heptane
M5	Heptane	Benzène	Toluène
M6	Heptane	ethylcyclohexane	Ethylcyclopentane
M7	Tétradécane	Tridécane	ethylcyclohexane
M8	Benzène	Toluène	Ethylbenzène
M9	Benzène	Ethylbenzène	Tridécane
M10	Benzène	Ethylbenzène	Ethylcyclopentane
M11	Heptane	Tridécane	Hexane
M12	Tridécane	ethylcyclohexane	Benzène
M13	Heptane	Décane	Ethylcyclopentane
M14	Décane	ethylcyclohexane	Ethylcyclopentane
M15	Décane	Benzène	Toluène
M16	Décane	Toluène	Ethylbenzène
M17	Tridécane	Cyclohéptane	Toluène
M18	Tridécane	ethylcyclohexane	Ethylbenzène
M19	Benzène	Toluène	Hexane
M20	Benzène	Toluène	Ethylcyclopentane

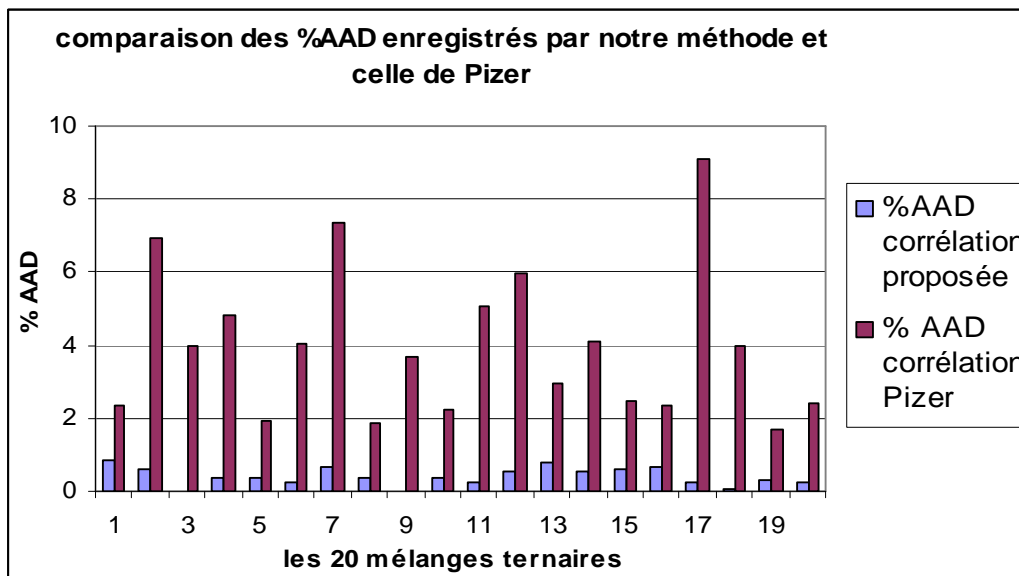
Les résultats obtenus lors du calcul des enthalpies de vaporisation des 20 mélanges ternaires à 298.15 k sont représentés dans le tableau (5.4) suivant :

**Tableau (5.4) : Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation des mélanges ternaires par différentes méthodes**

Mélange	Composition			Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation de Pitzer	% AAD	
	% molaire						Corrélation proposée	Corrélation Pitzer
N°	%mol 1	%mol 2	%mol 3					
M1	27	32	41	39,17	39,50	38,25	0,86	2,35
M2	17	43	40	61,85	61,48	57,58	0,61	6,91
M3	34	34	32	35,37	35,37	33,96	0,00	3,97
M4	27	39	34	37,32	37,47	35,52	0,38	4,83
M5	31	31	38	36,26	36,39	35,57	0,37	1,90
M6	32	30	38	37,90	37,99	36,38	0,25	4,01
M7	37	43	20	62,50	62,08	57,89	0,66	7,37
M8	20	36	44	39,01	39,14	38,28	0,35	1,86
M9	15	60	25	46,85	46,86	45,12	0,01	3,69
M10	19	62	19	39,59	39,74	38,70	0,38	2,24
M11	26	52	22	50,69	50,56	48,13	0,27	5,06
M12	48	24	28	50,79	50,53	47,77	0,52	5,95
M13	15	49	36	43,69	44,03	42,40	0,79	2,94
M14	44	27	29	44,03	44,26	42,23	0,52	4,09
M15	40	28	32	41,96	42,21	40,92	0,60	2,47
M16	37	29	34	44,20	44,50	43,16	0,69	2,34
M17	24	58	18	44,23	44,13	40,21	0,22	9,08
M18	19	16	65	46,45	46,47	44,59	0,05	3,99
M19	29	28	43	33,99	34,09	33,42	0,30	1,66
M20	23	23	54	36,40	36,49	35,53	0,25	2,40
<b>% AAD Moyen</b>							<b>0,40</b>	<b>3,96</b>

D'après les résultats regroupés dans le **tableau (5.4)** nous remarquons que les écarts enregistrés par notre méthode sont plus faibles par rapport aux écarts enregistrés par la corrélation de Pitzer

**Fig. (5.2) : Représentation graphiques des %AAD enregistrés par notre corrélation et celle de Pitzer**



### 3. Application aux fractions pétrolières :

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les corrélations établies à quelques fractions pétrolières dont des légères, des moyennes et des lourdes

#### ➤ Cas des fractions pétrolières légères :

Pour ce type de fractions, nous appliquons exactement la même démarche que celle adoptée pour les mélanges simple, puisque la composition quantitative et qualitative des fractions est connue. la règle d'additivité suivante est donc utilisée :

$$\Delta H_{vfp} = \sum \Delta H_{vi} * X_i / \sum X_i$$

Avec :

$\Delta H_{vfp}$  : l'enthalpie de vaporisation de la fraction en kJ/mole

$\Delta H_{vi}$  : l'enthalpie de vaporisation du constituant i dans la fraction obtenue par les différentes corrélations en kJ/mole

$X_i$  : la fraction molaire du constituant i dans la fraction

#### ➤ Cas des fractions pétrolières moyennes et lourdes :

Nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants (l'hydrocarbure hypothétique) comme suit :

#### 1- En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière :

Puisque les fractions pétrolières ne contiennent pratiquement que trois familles d'hydrocarbures : Paraffines, Naphtènes et Aromatiques. Nous assimilons nos fractions pétrolières à des mélanges de ces trois familles. et en appliquant la règle d'additivité suivante :

$$\Delta H_{vfp} = \Delta H_{vp} * X_p + \Delta H_{vn} * X_n + \Delta H_{va} * X_a$$

Avec :

$X_p$ ,  $X_n$  et  $X_a$  : la composition molaire de la fraction en : paraffines, naphtènes et aromatiques respectivement.

$\Delta H_{vp}$ ,  $\Delta H_{vn}$  et  $\Delta H_{va}$  : enthalpie de vaporisation de la paraffine, le naphtène et l'aromatique (corps purs) respectivement ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

#### 2- En se basant sur la température d'ébullition de la fraction pétrolière :

Nous adoptons la même démarche que précédemment, sauf que cette fois-ci nous considérons la paraffine, le naphtène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

Les caractéristiques des fractions utilisées pour l'application de notre corrélation sont regroupées dans le **tableau (5.5)** suivant :

**Tableau (5.5): Caractéristiques des fractions pétrolières étudiées**

		Fraction	T <sub>mav</sub> (°C)	SpGr	Kuop
Légères	1	Coupe C <sub>5</sub> -80 °C	52.67	0.6595	12.65
Moyenne	2	Coupe 155-160 °C	157.5	0.7689	11.94
	3	Coupe 195-200 °C	197.5	0.7926	11.94
	4	Coupe 250-260 °C	255.0	0.8211	11.98
Lourdes	5	Coupe 270-280 °C	275.0	0.8352	11.92
	6	Coupe 310-320 °C	315.0	0.8615	11.83
	7	Coupe 350-360 °C	355.0	0.8795	11.91

Kuop : Facteur de caractérisation de Watson. Obtenue par la formule donnée dans chapitre II  
SpGr : spécifique gravity.

T<sub>mav</sub> : la température d'ébullition moyenne de la fraction pétrolière.

A partir de ces données, nous avons calculé d'autres caractéristiques (masse molaire et composition) des fractions moyennes et lourdes en utilisant les corrélations de **Riazi-Daubert** suivantes :

$$MM = 4.5673 * 10^{-5} * T_{eb}^{2.1962} * SpGr^{-1.0164}$$

T<sub>eb</sub> : température d'ébullition en °R

Pour MM < 200 g/mol (fractions molaires légères et moyennes)

$$\begin{cases} x_P = 373.87 - 408.29 SpGr + 1.4772 m \\ x_N = -150.27 + 210.152 SpGr - 2.388 m \\ x_A = 100 - (x_P + x_N) \end{cases}$$

Pour MM > 200 g/mol (fractions lourdes)

$$\begin{cases} x_P = 198.42 - 27.7222 Ri - 15.643 C/H \\ x_N = 59.77 - 76.147 Ri + 6.80048 C/H \\ x_A = 100 - (x_P + x_N) \end{cases}$$

Avec : m = MM (n - 1.4750)

$$Ri = n_D^{20} - d_{20}^4 / 2$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau (5.6)** suivant :

**Tableau (5.6) : Caractéristiques des fractions pétrolières utilisées.**

•	N°	Fraction	MM (g/mol)	% X <sub>p</sub>	% X <sub>N</sub>	% X <sub>A</sub>
Légères	1	Coupe C <sub>5</sub> -80 °C	69.39	-	-	-
Moyenne	2	Coupe 155-160 °C	122	52,30	23,35	24,35
	3	Coupe 195-200 °C	143	44,37	25,82	29,81
	4	Coupe 250-260 °C	186	35,81	26,83	37,36
Lourdes	5	Coupe 270-280 °C	201	68,57	23,05	8,38
	6	Coupe 310-320 °C	236	65,12	24,57	10,31
	7	Coupe 350-360 °C	280	64,01	25,14	10,85

MM : Masse molaire des fractions pétrolières. Pour les fractions légères, elle est donnée par CPG, par contre pour les fractions moyennes et lourdes elle est calculée par la méthode de Riazi et Daubert

Xi : Composition des différents familiaires obtenue par la méthode de Riazi Daubert

### 3.1 Fractions légères :

#### ❖ Première fraction :

Pour les fractions légères, nous disposons de la composition quantitative et qualitative obtenue par CPG, comme le montre le tableau suivant :

**TABLEAU (5.7) : La composition détaillée de la fraction C5-80°C**

N°	Noms des constituants	% molaire
1	Iso butane	0.01
2	n-butane	0.16
3	Iso pentane	19.15
4	n-pentane	18.99
5	2,2-diméthyl butane	2.30
6	Cyclopentane	0.57
7	2,3-diméthyl butane	3.18
8	2-méthyl pentane	14.65
9	3-méthyl pentane	8.37
10	n-hexane	16.99
11	Méthyl cyclo pentane	3.17
12	2,2-diméthyl pentane	1.16
13	Benzène	4.34
14	3,3-diméthyl pentane	0.15
15	Cyclohexane	2.70
16	2-méthyl hexane	1.50
17	2,3-diméthyl pentane	0.58
18	3-méthyl hexane	1.07
19	1-cis-3-diméthyl cyclo pentane	0.09
20	1-trans-3-diméthyl cyclo pentane	0.12
21	3-éthyl pentane	0.16
22	n-heptane	0.44
23	Méthyl cyclo hexane	0.15
	<b>Total</b>	<b>100.00</b>

Sur la base de ces compositions molaires, nous avons calculé au moyen des corrélations établies l'enthalpie de vaporisation de cette fraction à T<sub>b</sub>, en se basant sur la règle d'additivité.



Par la suite, nous avons comparé le résultat obtenu par rapport à la référence. Les résultats sont enregistrés dans le tableau suivant :

**TABLEAU (5.8) : Résultats obtenus pour la fraction 1**

Fraction n°1	$\Delta H_v$	% AAD
Valeur de référence	27,66	
Valeurs calculées par les corrélations établies	27,5	<b>0,58</b>
méthode de Riazi Daubert	27,35	<b>1,12</b>

La corrélation de **Riazi Daubert** est donnée dans le chapitre 3

Les résultats de calcul de l'enthalpie de vaporisation de la fraction légère étudiée montrent que nos équations sont très proches de la référence. Ce résultat était prévisible étant donnée que l'enthalpie de vaporisation de la fraction a été calculée à partir d'une composition détaillée et que les corrélations établies dans le cas des hydrocarbures purs sont très performantes.

### 3.2 Fractions moyennes :

Pour ce type de fraction dont la composition quantitative et qualitative est non disponible, donc nous sommes obligés d'utiliser une autre méthode de caractérisation, la méthode du pseudo composés en se basant sur la masse molaire ou la température d'ébullition.

Nous avons calculé l'enthalpie de vaporisation des fractions moyennes avec notre méthode que nous avons comparée à la référence et à la corrélation de Riazi Daubert

#### 3.2.1 En utilisant la caractérisation basée sur la masse molaire MM.

➤ Pour la deuxième fraction

Nous supposons que la fraction pétrolière peut être assimilée à une normale paraffine de formule globale :  $C_nH_{2n+2}$  et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

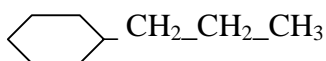
La masse molaire serait égale à :  $14n+2=122 \Rightarrow n=9$

Le composé correspondant aurait donc pour formule chimique : **C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>**, le n-nonane.

La valeur de son enthalpie de vaporisation calculée par la corrélation proposée est de :

$$\Delta H_{v_p} = 37,55 \text{ kJ/mol}$$

La structure de l'hydrocarbure naphénique est obtenue en prenant en considération les composés cycliques avec une ramification d'une chaîne carbonée linéaire :



Le composé correspondant aurait pour formule chimique  $C_9H_{18}$  ce qui correspond au n-propylcyclohexane dont la valeur de l'enthalpie de vaporisation calculé par la corrélation proposée est :

$$\Delta H_{v_N} = 35.44 \text{ kj/mole}$$

Pour l'hydrocarbure de type aromatique, sa structure sera représentée par un cycle aromatique et une chaîne linéaire ramifiée. L'aromatique probable est le n-propylbenzène :

$$\Delta H_{v_A} = 36.27 \text{ kj/mole}$$

D'où La valeur de l'enthalpie de vaporisation de la fraction pétrolière peut être calculée comme suit :

$$\Delta H_{v_{FP}} = x_P \cdot \Delta H_{v_P} + x_N \cdot \Delta H_{v_N} + x_A \cdot \Delta H_{v_A}$$

Avec :

$$\begin{cases} x_P = 52.30 \\ x_N = 23.35 \\ x_A = 24.35 \end{cases}$$

On obtient la valeur de  $\Delta H_{v_{FP}} = 36.75 \text{ kj/mole}$  (corrélation proposée). L'enthalpie de vaporisation de référence est de  $\Delta H_{v_{FP}} = 35.15 \text{ kj/mole}$

Nous procédons de la même manière pour les 3 autres fractions est les résultats obtenues sont regroupés dans le Tableau (5.11).

**Tableau (5.11) : L'enthalpie de vaporisation calculée des fractions moyennes en utilisant la Méthode basée sur la masse molaire MM.**

	FP 2	FP 3	FP 4
MM (g/mole)	122	143	186
n-paraffines	n-nonane	n-Décane	n-Tridécane
$\Delta H_{v_p}$ (référence)	37,32	39,6	46,53
$\Delta H_{v_p}$ (estimé)	37,55	39,94	46,26
Naphtènes	n-propylcyclohexane	n-butylcyclohexane	n-heptylcyclohexane
$\Delta H_{v_N}$ (référence)	35,83	37,93	40,61
$\Delta H_{v_N}$ (estimé)	35,44	38,26	41,18
Aromatique	n-propylbenzène	n-pentylbenzene	octylbenzene
$\Delta H_{v_A}$ (référence)	38,07	42,47	47,78
$\Delta H_{v_A}$ (estimé)	36,27	42,06	48,22
% P	52,3	44,37	35,81
% N	23,35	25,82	26,83
% A	24,35	29,81	37,36
$\Delta H_{v_{FP}}$ (référence)	<b>37,15</b>	<b>40,02</b>	<b>45,41</b>
$\Delta H_{v_{FP}}$ (estimé)	<b>36,75</b>	<b>40,14</b>	<b>45,63</b>

**Tableau (5.12) : Ecarts enregistrés pour les fractions moyennes par notre corrélation, celle de Riazi-Daubert en utilisant la méthode basée sur la MM.**

FP	$\Delta H_{vFP}$ (référence) (kJ/mole)	$\Delta H_{vFP}$ (estimé) (kJ/mole)	Méthode de Riazi-Daubert (kJ/mole)	% AAD corrélation proposée	%AAD Riazi-Daubert
FP2	37,15	36,75	37,65	<b>1,08</b>	<b>1,35</b>
FP3	40,02	40,14	41,68	<b>0,30</b>	<b>4,15</b>
FP4	45,41	45,63	47,55	<b>0,48</b>	<b>4,71</b>

**Commentaire :**

D'après les résultats regroupés dans le **Tableau (5.12)**, nous remarquons que notre méthode a donné des écarts plus faibles que ceux obtenus par la corrélation de Riazi-Daubert qui présente elle même des déviations relativement faibles par rapport à la référence.

**3.2.2 En utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition :**

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau (5.13)** suivant :

**Tableau (5.13) : L'enthalpie de vaporisation calculée des fractions moyennes en utilisant la Méthode basée sur la température d'ébullition.**

	FP 2	FP 3	FP 4
T <sub>mav</sub> (°C)	157,5	197,5	255
n-paraffines	n-nonane	Undécane	n-Tétradécane
$\Delta H_{v p}$ (référence)	37,32	42,21	47,88
$\Delta H_{v p}$ (estimé)	37,55	42,19	48,1
Naphtènes	n-propylcyclohexane	Cyclodécane	n-nonylcyclopentane
$\Delta H_{v N}$ (référence)	35,83	40,21	51,75
$\Delta H_{v N}$ (estimé)	35,44	39,73	50,82
Aromatique	n-propylbenzène	1,2,4,5-tetramethylbenzene	heptylbenzene
$\Delta H_{v A}$ (référence)	38,07	42,47	45,51
$\Delta H_{v A}$ (estimé)	36,27	42,24	46,2
% P	52,3	44,37	35,81
% N	23,35	25,82	26,83
% A	24,35	29,81	37,36
$\Delta H_{vFP}$ (référence)	<b>37,15</b>	<b>41,77</b>	<b>48,03</b>
$\Delta H_{vFP}$ (estimé)	<b>36,75</b>	<b>41,57</b>	<b>48,12</b>

**Tableau (5.14) : Ecarts enregistrés pour les fractions moyennes par notre corrélation et celle de Riazi-Daubert en utilisant la méthode basée sur la T<sub>b</sub> .**

FP	$\Delta H_{vFP}$ (référence) (kJ/mole)	$\Delta H_{vFP}$ (estimé) (kJ/mole)	Méthode de Riazi-Daubert (kJ/mole)	% AAD corrélation proposée	%AAD Riazi-Daubert
FP3	37,15	36,75	37,65	<b>1,08</b>	<b>1,35</b>
FP4	41,77	41,57	41,68	<b>0,48</b>	<b>0,22</b>
FP5	48,03	48,12	47,55	<b>0,19</b>	<b>1,00</b>

L'analyse des résultats présentés dans le **tableau (5.14)** nous permet de constater que les déviations enregistrées par notre méthode sont faibles par rapport à ceux obtenus par la méthode de Riazi-Daubert

### 3.3. Les fractions lourdes :

#### 3.3.1. En utilisant la caractérisation basée sur la masse molaire MM :

Dans le cas de ce type de fractions, la composition qualitative et quantitative n'est pas connue également, nous utilisons donc la méthode du pseudo composé, afin de calculer l'enthalpie de vaporisation de ces fractions lourdes par la corrélation proposée. Par la suite nous comparons les résultats à la référence et à la méthode de Riazi-Daubert

**Tableau (5.15) : L'enthalpie de vaporisation calculée des fractions lourdes en utilisant la Méthode basée sur la masse molaire MM.**

	FP 5	FP 6	FP 7
MM (g/mole)	201	236	280
n-paraffines	n-Tétradécane	n-Heptadécane	n-eicosane
$\Delta H_v p$ (référence)	47,88	53,53	56,45
$\Delta H_v p$ (estimé)	48,1	53,09	57,38
Naphtènes	n-nonylcyclopentane	dodecylcyclopentane	tetradecylcyclohexane
$\Delta H_v N$ (référence)	51,75	58,13	64,89
$\Delta H_v N$ (estimé)	50,82	58,85	65,4
Aromatique	n-nonylbenzene	undecyl-benzene	tetradecylbenzene
$\Delta H_v A$ (référence)	45,16	54,21	59,28
$\Delta H_v A$ (estimé)	49,91	53,32	58,11
% P	68,57	65,12	64,01
% N	23,05	24,57	25,14
% A	8,38	10,31	10,87
<b><math>\Delta H_{vFP}</math> (référence)</b>	<b>48,54</b>	<b>54,73</b>	<b>58,89</b>
<b><math>\Delta H_{vFP}</math> (estimé)</b>	<b>48,88</b>	<b>54,53</b>	<b>59,49</b>

**Tableau (5.16) : Ecart enregistré pour les fractions lourdes par notre corrélation et celle de Riazi-Daubert en utilisant la méthode basée sur la MM.**

FP	$\Delta H_{vFP}$ (référence)	$\Delta H_{vFP}$ (estimé)	Méthode de Riazi-Daubert	% AAD corrélation proposée	%AAD Riazi-Daubert
FP5	48,54	48,88	49,62	<b>0,70</b>	<b>2,22</b>
FP6	54,73	54,53	53,78	<b>0,37</b>	<b>1,74</b>
FP7	58,89	59,49	57,99	<b>1,02</b>	<b>1,53</b>

### 3.3.2. En utilisant la caractérisation basée sur la Température d'ébullition:

**Tableau (5.17) : L'enthalpie de vaporisation calculée des fractions lourdes en utilisant la Méthode basée sur la température d'ébullition.**

	FP 5	FP 6	FP 7
MM (g/mole)	275	315	355
n-paraffines	n-pentadécane	n-Octadécane	n-eicosane
$\Delta H_v p$ (référence)	49,69	54,81	56,45
$\Delta H_v p$ (estimé)	49,85	54,63	57,38
Naphtènes	decylcyclopentane	undecylcyclohexane	tetradecylcyclohexane
$\Delta H_v N$ (référence)	53,13	58,02	64,89
$\Delta H_v N$ (estimé)	53,52	57,48	65,4
Aromatique	n-nonylbenzene	undecyl-benzene	tetradecylbenzene
$\Delta H_v A$ (référence)	45,16	54,21	59,28
$\Delta H_v A$ (estimé)	49,91	53,32	58,11
% P	68,57	65,12	64,01
% N	23,05	24,57	25,14
% A	8,38	10,31	10,87
<b><math>\Delta H_{vFP}</math> (référence)</b>	<b>50,10</b>	<b>55,54</b>	<b>58,89</b>
<b><math>\Delta H_{vFP}</math> (estimé)</b>	<b>50,70</b>	<b>55,20</b>	<b>59,49</b>

**Tableau (5.16) : Ecart enregistrés pour les fractions lourds par notre corrélation et celle de Riazi-Daubert en utilisant la méthode basée sur la MM.**

FP	$\Delta H_{vFP}$ (référence) (kJ/mole)	$\Delta H_{vFP}$ (estimé) (kJ/mole)	Méthode de Riazi-Daubert (kJ/mole)	% AAD corrélation proposée	%AAD Riazi-Daubert
FP5	50,1	50,7	49,62	<b>1,20</b>	<b>0,96</b>
FP6	55,54	55,2	53,78	<b>0,61</b>	<b>3,17</b>
FP7	58,89	59,49	57,99	<b>1,02</b>	<b>1,53</b>

#### Commentaire :

Pour ce qui concerne les fractions lourdes, nous remarquons que les écarts obtenus par notre corrélation en ce basant sur la méthode de la masse molaire et celle de la température d'ébullition sont relativement les plus faibles par rapport à la référence.

# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

Notre étude a comporté trois parties principales :

Nous avons tout d'abord établi une corrélation pour l'estimation de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température des hydrocarbures purs. De types paraffines, iso paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques. Les résultats obtenus à 298.15 K ont montré que la corrélation établie est fiable et représente des écarts faibles par rapport à l'expérience « banque de donnée DIPPR ». Comparées à d'autres corrélations de la littérature, notre corrélation a enregistré de meilleurs résultats en terme de déviations absolues moyennes. Il est à noter que la variation de la température n'influe pas sur la validité de notre méthode tel que le choix de deux températures 298,15 K et la température d'ébullition a donné un écart de même ordre de grandeur.

L'un des plus importants objectifs de notre étude étant, l'estimation de l'enthalpie de vaporisation des mélanges d'hydrocarbures, notamment celle des fractions pétrolières. La corrélation établie pour les hydrocarbures purs a été appliquée à quelques mélanges simples de compositions connues ainsi aux fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes). La corrélation proposée a enregistré dans la plus part des cas des écarts faibles par rapport à la référence et les autres méthodes de calcul utilisées.

Enfin, l'avantage de notre méthode, réside dans le fait qu'elle permet de calculer l'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures et de leurs mélanges connaissant seulement leurs structures moléculaires et leurs masses molaires.

# **Bibliographie**



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Jean Pierre wauquier  
Pétrole brut, produits pétroliers, Schéma de fabrication.  
Institut français du pétrole, édition technip, [1994]
- [2] P. Wuitier  
Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome 1. édition Technip, [1972].
- [3] Chems Eddine Chitour  
Raffinage du pétrole.  
Tome 1, édition OPU, [1983].
- [4] Chems Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.  
Tome 1. OPU [1998]
- [5] Chems Eddine Chitour  
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.  
Tome 2, OPU, [1998]
- [6] Chems Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés thermiques  
Tome 3, OPU, [1999]
- [7] J. Vidal  
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.  
Edition Technip, Paris, [1997]
- [8] X.Normal A Treil l'industrie du raffinage du pétrole.  
Tome 1, édition Technip, [1985]
- [9] N. Skander  
Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures  
et fraction pétrolière par la méthode de contribution de groupes.  
Thèse de magister, génie chimique, [1997]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [10] O.REBAS  
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interaction pour  
l'estimation des propriétés physique des hydrocarbures et leurs mélanges  
Thèse de magister, génie chimique, [2006]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour
- [11] Lyman.  
Chemical property estimation methods environnement behaviors of organic  
compound.[1998]
- [12] W.C.Edmister.  
Applied hydrocarbon thermodynamics, Pet.refiner, [1958]
- [13] A.L.Lydersen.  
Estimation of critical properties of organic compounds by method of group  
contribution.University of Winconsin ,Engineering Experiment Station, Report N°3  
Madison,Wis. (1955).
- [14] H.G.Rackett. equation of state for saturated liquids, J,Chem,Eng,data,vol 17
- [15] M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.eng.Chem.process.Des.Dev., vol 19, p289. [1980].
- [16] M.R.Riazi, T.E.Daubert. Ind.eng.Chem.process.Des.Dev., vol 25 , p 1009-1015.[1986].
- [17] W.KISTIAKOWSKY: Z.Phy.Chem, 107, 65, 1923
- [18] J.B.MAXWELL. : "Data Book on Hydrocarbons", Ed.Van Nostran, 1963 .
- [19] K.S.PITZER; D.Z.LIPPERMANN; R.F.CURL; C.M.HUGGINS, D.E.PETERSEN :  
J.Am.Chem.Soc, 77, 3433, 1955 .

- [20] O.DERMOUNE : "Détermination des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières légères". Thèse de Magister, Directeur C.E. CHITOUR, Génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 1990 . O. DERMOUNE, F. SOUAHI, C.E. CHITOUR: Arabian Journal for Sciences and Engineering, Vol 15, N°2A, April 1990. •
- [21] B.ZIDELKHEIR : "Approche a la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières par des méthodes numériques de contribution de groupes", Thèse de Magister, Directeur de thèse C.E. CHITOUR, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 1993.
- [22] J.M.SMITH, H.C. VAN NESS: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Ed Mc Graw Hill, NY, 1959.
- [23] L.RIEDEL. : Chem, Ing.Tech, 26, 83, 1954.
- [24] M. THEISEN. : Bemerkung uber die verdampfiingsw5rine Vcrh Dtslh. Phys. Ges. 16, 80-82, 1897 .
- [25] K.M. WATSON. : Ind. Eng. Chem., 23, 360, 1931 .
- [26] M.H.GUERMOUCHE ; J.M.VERGNAUD : Journal de chimie physique, 7, 1049, 1974
- [27] C.E.CHITOUR ; J.M.VERGNAUD : Journal de chimie physique, 9, 1004, 1975.
- [28] N.H.CHEN : J.of.Chem.Eng.Data, 10, 207, 1967.
- [29] B.I. LEE, M.G. KESLER, Aiche J. : 21, 510, 1975.
- [30] A.TAMIR: "Correlation for Predicting Azeotropic Heat of Vaporisation of Multi Components Mixtures", Ind.Eng.Chem.Fundam, 22, 83-86, 1983.
- [31] M.R.RIAZI; T.E.DAUBERT: "Caracterization Parameters for Petroleum Fractions»: Ind.Eng.Chem.Process, vol 26, 1987,
- [32] K.M. WATSON; O.A. HOUGEN, R.A. RAGATZ: "Chemical Process Principles", Tome 1, Second Ed., John Wiley, NY, 1967.
- [33] S.B. ADLER, F.R. HALL : Hydrocarbon Processing. P.71-75, Nov, 1985.
- [34] A. Adamou  
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.  
PFE, génie chimique, [2001]  
Dirigé par : Pr.C.E.Chitour