

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole national de polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Thème :

**ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS
DE CONTRIBUTION DE GROUPES, POUR
L'ESTIMATION DU FACTEUR ACENTRIQUE ET LE
FACTEUR DE COMPRESSIBILITE CRITIQUE, DES
CORPS PURS, DES MELANGES ET DES FRACTIONS
PETROLIERES.**

Proposé par :

Professeur Chems Eddine CHITOUR

Mlle NACHIDA SKANDER

Etudié par :

Mlle FERRAH HADJER

PROMOTION JUIN 2007

10 ,Avenue Hassen Badi BP 182 El-Harrach- Alger
Tél : 213 21 52 53 01 _ Fax : 213 21 52 29 73 E-Mail : ENP@IST.CERIST.DZ

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

Je dédie ce modeste travail à mon très cher PAPA et ma très chère MAMA.

Je le dédie aussi à ma très chère famille : Nadia et son mari Younes, Sofiane et sa femme Nadine, Wassila et son mari Karim, Hichem, Amel, Sara, Amina, et
aux

Adorables anges : Ania et Nastassya.

Sans oublier : Magui, Belboula, Poisson et Tortue.

Remerciements

La présente étude a été conduite au laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur Chems Eddine Chitour.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le professeur Chems Eddine Chitour, pour m'avoir permis d'entreprendre cette recherche au sein de son équipe. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils ont permis de conduire cette étude avec succès qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il nous a apporté.

J'adresse mes remerciements particuliers et sincères au Dr Nachida Skander copromoteur de m'avoir prodigué ses connaissances, m'avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

J'exprime toute ma gratitude à Melle Wardia Rebas, qui n'a pas hésité, un seul instant, à mettre à ma disposition toutes ses connaissances.

J'exprime toute ma reconnaissance ainsi que mes respects à Monsieur Le Professeur E.H. Benyoussef, pour nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Mes remerciements iront, aussi, à Madame F. Mohallebi, Maître conférence à l'ENP, pour avoir pris la peine d'étudier et d'apporter ces critiques constructives à ce modeste travail.

Je remercie également Monsieur Kaabeche Hakim, qui n'a économisé aucun effort pour me soutenir et m'aider.

Que tous les enseignants du département du Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique trouvent ici l'expression de mes gratitude pour les efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour ma bonne formation.

ملخص

عملنا هذا يتمثل في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات, لإنشاء معادلتين رياضيتين تسمح بتقدير الخصائص الفيزيائية التالية للمعامل الاستنتريكي و معامل التضغيط الكريتيكي. لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم بترشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة .

في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلتين , عملنا على تطبيقها على الخلائط ذات تركيبات معلومة وأيضاً على الأجزاء البترولية. **الكلمات الجوهرية :** الأجزاء البترولية، مساهمة المجموعات، معادلات، العائلات الهيدروكربونية، الخصائص الفيزيائية، تقدير، المعامل الاستنتريكي، معامل التضغيط الكريتيكي.

Résumé :

Cette étude consiste en l'utilisation du principe de contribution de groupes avec interactions pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire les propriétés physiques des hydrocarbures purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Nous avons établie des corrélations permettant le calcul de deux propriétés, à savoir : le facteur acentrique et le facteur de compressibilité critique.

A cette fin, nous avons procédé à une collecte de données pour les différentes familles d'hydrocarbures, aux choix des groupements structuraux et les termes principaux d'interactions, puis à une sélection d'une parmi vingt équations dérivant d'une nouvelle corrélation généralisée.

Une fois les trois corrélations établies, nous avons procédé à leurs applications aux mélanges de compositions connues ainsi qu'aux fractions pétrolières.

De telles corrélations permettent d'éviter des expériences longues et coûteuses, voire impossibles à réaliser.

Les mots clefs:

Fractions pétrolières, contribution de groupes, corrélations, hydrocarbures, propriétés physiques et thermodynamiques, prédiction, facteur acentrique, facteur de compressibilité critique.

Abstract:

This study consists the use of the use of the principle of contribution of groups for the establishment of new correlations, making it possible to predict the physical properties of pure hydrocarbons and their applications to the mixtures and the oil fractions.

We established correlations allowing the calculation of two properties, namely: the acentric factor and the critical compressibility factor. For this purpose, we carried out a data acquisition for various families of hydrocarbons, with the choice of the structural grouping, then to a selection of one among twenty equations deriving from a new generalized correlation.

Once the three correlations have been established, we carried out their applications to the mixtures of known compositions like to the oil fractions.

Such correlations make it possible to avoid long and expensive experiments, even impossible to realize.

Keywords :

Oil fractions, contribution of groups, correlations, hydrocarbons, physical properties, establishment, acentric factor, critical compressibility.

SOMMAIRE

Chapitre I : Généralité sur le pétrole brute, les fractions pétrolières, mesures expérimentales.

I. Introduction Générale.....	1
II. Généralité sur le pétrole brut et les fractions pétrolières.....	3
II.1. La composition chimique du pétrole.....	3
II.1.1 Hydrocarbures.....	3
II.1.2 Composés autre que les hydrocarbures.....	6
II.1.3 Composés chimiquement mal définis.....	7
II.2. La classification des pétroles bruts.....	8
II.3. Classifications brutes (par ordre de valeur décroissante).....	8
II.4. Produits de bas pour l'industrie chimique.....	9
III. Les méthodes d'analyse du pétrole.....	11
III.1. Introduction.....	11
III.2. La distillation.....	11
III.2.1 Distillation préparative de laboratoire : TBP (True Boiling Point).....	11
III.2.2. Distillation non préparative.....	11
III.2.3. Distillation simulée par chromatographie gazeuse.....	12
III.3. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole.....	12
III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	12
III.3.2. La chromatographie en phases liquide.....	13
III.4. Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie.....	13
III.4.1. Analyse des hydrocarbures gazeux.....	13
III.4.2. Analyse des hydrocarbures liquides.....	14
III.4.3. Couplage GPC/SM.....	14
III.4.4. Analyse des composés hétéroatomiques.....	15

Chapitre II Méthodes de prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides réels.

II.1. Introduction générale.....	17
II.2. Equation d'états cubiques.....	17
II.2.1. Introduction.....	17
II.2.2. L'équation de Van Der Waals.....	18
II.2.3 L'équation de Redlich-Kwong-Soave.....	18
II.2.4. L'équation de Peng-Robinson.....	19
II.3. Loi des états correspondants.....	20
II.3.1. Introduction.....	20
II.3.2. Fondement théorique.....	20
II.4. Facteur de compressibilité critique « Z_c ».....	22
II.4.1. Définition.....	22
II.4.2. Les corrélations basées sur le facteur de compressibilité critique.....	22
II.4.3. Estimation du facteur de compressibilité critique.....	23
II.5. Facteur acentrique « ω ».....	23
II.5.1 Définition.....	23
II.5.2. Les corrélations basées sur le facteur acentrique.....	24
II.5.3 Estimation du facteur acentrique.....	25
II.6. Méthodes de contribution de groupes.....	29
II.6.1 Introduction.....	29
II.6.2 Elaboration de nouvelles méthodes de contribution de groupes.....	29

Sommaire

Chapitre III Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour les hydrocarbures purs

III.1 facteur acentrique « ω ».....	37
III.1.1 sélection de la meilleure corrélation.....	37
III.1 .2 Paramètre de la corrélation	39
III.1 .3 Comparaison des corrélations établies par la méthode de CGAI avec les corrélations recommandées dans la littérature	39
III.2 Facteur de compressibilité critique « Z_c ».....	41
III.2.1 Sélection de la meilleure corrélation	41
III.2.2 Paramètres de la corrélation	43
III.2.3 Comparaison de corrélations établie par la méthode CGAI avec les corrélations recommandées dans la littérature.....	43

Chapitre IV : Application des corrélation établies aux mélanges binaires et ternaires

IV.A Mélanges binaires	51
IV.1 Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes.....	52
IV.1.1 Facteur acentrique « ω ».....	52
IV.1.2 Facteur de compressibilité critique « Z_c ».....	52
IV.B Mélanges ternaires.....	53
IV.1 Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes	54
IV.1.1 Facteur acentrique « ω ».....	54
IV.1.2 Facteur de compressibilité critique « Z_c ».....	55

Chapitre V : Application des corrélation établies aux fractions pétrolières

V.1 Caractéristiques des fractions pétrolières utilisées.....	58
V.2 Calcule de facteur acentrique « ω » pour les fractions légères par la corrélation de contribution de groupes établie.....	58
V.3 Calcule de facteur de compressibilité critique « Z_c » pour les fractions légères par la corrélation de contribution de groupes établie.....	67

CONCLUSION GENERALE	74
---------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	76
---------------------	----

NOTATIONS

AAD: Déviation absolue moyenne.

CGAI : Contribution de groupes avec interactions.

CGSI : Contribution de groupes avec interactions.

GNL : Gaz naturel liquéfié.

GPL : Gaze du pétrole liquéfié.

°API : Degré API.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

CPL : Chromatographie en phase liquide.

DS : La distillation simulée.

SM : La spectrométrie de masse.

Tc : Température critique.

Tcm : Température critique du mélange.

Tci : Température critique du constituant i.

Tpc : Température pseudo critique.

Teb : Température d'ébullition.

Tmav : Température mean-average.

P_{cm}: Pression critique du mélange.

P : Pression en mmHg.

P_{pc} : Pression pseudo critique.

P_c : Pression critique.

P_{vap} : Pression de vaporisation.

P_s : Pression de saturation.

P_{vapR} : Pression de vaporisation réduite.

V_c : Volume critique.

H_v : Chaleur latente de vaporisation.

R : La constants des gaz parfaits.

K_{UOP} : Facteur de caractérisation de Watson.

d₂₀ : Densité à 20°C.

n₂₀ : Indice de réfraction à 20°C.

MM : Masse molaire.

SpGr : Specific-gravity.

Z : Facteur de compressibilité.

Z_c : Facteur de compressibilité critique.

C/H: Rapport massique carbone sur hydrogène.

Z_{cm} : Facteur de compressibilité critique du

Z_{ra} : Le paramètre de Rackett.

F.P : Fraction pétrolière.

F.P.L : fraction pétrolière légère.

Y_i : Fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange.

X_i : Fraction molaire du constituant i de la fraction.

Lettres grecques

θ : Propriété donnée.

ω : Facteur acentrique.

ω_m : Facteur acentrique du mélange.

α_c: Facteur de riedel.

ε: Variation de l'énergie de cohésion.

ε_o: Variation de l'énergie de cohésion de la substance.

Indices

n: Normale

m : Mélange

pc : Pseudo critique

eb : Ebullition.

c : Propriété critique.

i : Constituant dans le mélange.

r : Propriété réduite

mav : Mean average.

mass:Masse.

mol: Mole

A : Aromatique.

N : Naphtène.

P : paraffine.

C : Cycle.

R : Ramification.

CR : Cycle ramification.

CHAPITRE I

- Généralité sur le pétrole bruts et les fractions pétrolières
- Composition chimique du pétrole.
- Classification des pétroles bruts.
- Produits de base pour l'industrie chimique.
- Méthode d'analyse du pétrole.

INTRODUCTION GENERALE

Pétrole, l'huile minérale est connue depuis l'Antiquité sous forme de bitume; elle était utilisée pour le calfatage des bateaux et comme combustible à Babylone au premier millénaire av. J.-C. De nombreux écrivains grecs, notamment Hérodote, Plutarque et Pline, font mention du pétrole, qu'au Moyen Âge on nommera (en latin) *petroleum* (huile de pierre), les textes bibliques en parlent sous le nom de "bitume".

L'industrie du pétrole ne date toutefois que du XIXe s. Dès 1857, la ville de Bucarest fut éclairée au pétrole et les premiers pétroles roumains firent leur entrée sur le marché. En Amérique, le premier puits fut foré en 1859 par Drake en Pennsylvanie. Le pétrole est le résultat de la transformation en hydrocarbures de matières organiques (plancton et substances humiques déposés sur les plateaux continentaux), sous l'action de bactéries anaérobies. Ces hydrocarbures sont contenus dans des roches poreuses et perméables situées dans des configurations géologiques appelées pièges, qui favorisent l'accumulation du pétrole (plis anticlinaux, failles, etc.). Le pétrole est devenu, à partir des années 50, la première source d'énergie dans le monde. Sa forte densité énergétique en fait la matière première des carburants qui alimentent les transports (voitures, camions, avions, etc.).

C'est aussi une matière première irremplaçable, utilisée par l'industrie de la pétrochimie pour un nombre incalculable de produits de la vie quotidienne : matières plastiques, peintures, colorants, cosmétiques, etc. Le pétrole sert aussi comme combustible dans le chauffage domestique et comme source de chaleur dans l'industrie.

Les pétroles bruts sont des mélanges d'hydrocarbures dont la masse volumique est inférieure à celle de l'eau (de 760 à 960 kg/m³). La distillation du pétrole permet de séparer les produits légers (essences) des produits lourds (gazoles). Les huiles lourdes sont transformées en produits plus légers par craquage. Le reformage permet d'élever l'indice d'octane des essences lourdes. Le raffinage permet d'éliminer de ces produits certaines substances résiduelles. Il fournit des gaz combustibles, des essences, des gazoles, des fuels, des paraffines, des huiles et des bitumes. Tous les dérivés du pétrole ont une importance considérable (carburants, combustibles, pétroléochimie, etc.). Le besoin croissant en produits pétroliers et l'épuisement progressif des gisements exploités entraînent la recherche de nouveaux gisements, même si leur exploitation est plus onéreuse; cette recherche conduira à la mise en œuvre ou au perfectionnement de techniques nouvelles: extraction des hydrocarbures contenus dans les sables et les schistes bitumeux; augmentation du taux de récupération du pétrole en place.

Le pétrole constitue, avec le charbon, le gaz naturel et l'uranium, l'une des sources d'énergie les plus utilisées aujourd'hui (en 1920, le pétrole ne représentait que 12 % de l'énergie utilisée dans le monde). Jusqu'en 1973 (guerre du Kippour), le pétrole a été un produit bon marché qui a grandement contribué à la croissance économique des pays industrialisés (développement de l'industrie automobile et de celle des matières plastiques, par ex.)



Il est impossible que les produits issus du raffinage puissent d'emblée répondre à toutes les spécifications que l'on est en droit d'exiger ; de ce fait ,une analyse très fines est menée pour bien caractériser les mélanges complexes en vue de les commercialiser.

La connaissance des propriétés physiques des fluides est essentielle à l'ingénieur des procédés car, elle lui permet de spécifier, dimensionner ou vérifier le fonctionnement des différents équipements d'une unité de fabrication, d'où l'importance de la caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières.

Les méthodes physiques d'analyses expérimentales, utilisées dans la caractérisation des pétroles, nécessitent un temps long et un matériel onéreux et les méthodes empiriques et leurs mise en œuvre exige la connaissance de valeurs expérimentales .cependant l'accumulation des données expérimentales semble se ralentir, alors même que le besoin de valeurs précises augmente.

Il est alors nécessaire de faire appel à des méthodes dites prédictives.

La présente étude propose de développer une nouvelle corrélation de contribution de groupes, utilisant la relation propriété_ structure avec interactions. Les deux propriétés étudiées sont deux propriétés physiques des hydrocarbures indispensables dans l'industrie du raffinage à savoir : le facteur acentrique et le facteur de compressibilité critique. Par la suite, nous avons appliqué les nouveaux modèles établis, pour estimer les propriétés étudiées dans le cas de mélanges simples et de fractions pétrolières.

II. Généralités sur le pétrole brut et les fractions pétrolières :

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur du même gisement. Par exemple, d'un pétrole à un autre, les proportions des différentes fractions recueillies sont très variables. Si on examine la fraction essence (une des plus valorisables économiquement), un brut de Qatar en fournira environ 37% volume alors qu'un brut de Boscan n'en donnera que 4.5%.

Toutes ces différences entraînent des conditions de production, de transport, de stockage et de raffinage adaptées au pétroles et aux produits qui en dérivent, d'où la nécessité d'une connaissance la plus exacte possible de leur composition.

Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires, tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., ils sont néanmoins constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires.

Les produits pétroliers, ou hydrocarbures pétroliers, sont utilisés généralement comme carburant, lubrifiant ou diluant. Lorsque rejetés dans l'environnement, les constituants des produits pétroliers sont altérés par des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation (Opération qui consiste à épuiser une substance de ses principes solubles en la faisant passer à travers un liquide susceptible de les dissoudre.), etc., et présentent des profils chromatographiques parfois différents de ceux des étalons frais.

Les hydrocarbures pétroliers sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Ils peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (isoparaffines), cycliques (naphtène), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles).

II.1. Composition chimique du pétrole.

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures (molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène) et de molécules, appelées résines et asphaltènes, contenant également d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Certains de ces constituants sont, à température et à pression ambiantes, gazeux (méthane, propane, etc.), liquides (hexane, heptane, octane, benzène etc.) et parfois solides (paraffines, asphaltes, etc.).

II.1.1. 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. La possibilité d'aligner des chaînes d'atomes de carbone et d'hydrogène permet de former des composés d'hydrocarbures, appelés molécules, de tailles différentes et très différents au niveau de la figure géométrique. Le nombre de molécules d'hydrocarbures possibles est pratiquement illimité, parce que le carbone tétravalent peut former des chaînes droites et ramifiées ainsi que des systèmes de forme annulaire (cycliques). Selon leur construction, les hydrocarbures sont classés en quatre groupes et désignés différemment (tableau 1).

Langage courant	Désignation selon IUPAC (*)
Paraffines ↪ Paraffines normales ↪ Isoparaffines ↪ Naphtènes (Cycloparaffines)	Alcanes ↪ Alcanes normaux ↪ Iso-alcanes ↪ Cyclo-alcanes
Oléfines ↪ Dioléfines	Alcènes ↪ Alcadiènes
Acétylènes	Alcynes
Aromates	Aromates
(*) International Union of Pure Applied Chemistry	

Tableau 1: appellations pour les structures de molécules

1. Paraffines : (paraffines normales et isoparaffines)

Les paraffines avec leurs chaînes droites (figure 1) ou ramifiées (figure 2), Comme elles ne peuvent pas absorber d'autres atomes d'hydrogène, on les appelle "saturées". Elles ne réagissent pas chimiquement dans la plupart des conditions.

- Formule générale C_nH_{2n+2}
- Augmentation de point d'ébullition et de densité avec l'augmentation de nombre des atomes de C.
- Points d'ébullition des chaînes droites sont supérieurs à ceux des isoalcanes avec le même nombre de C.
- La masse volumique croît avec le poids moléculaire ; elle reste toujours très inférieure à 1.

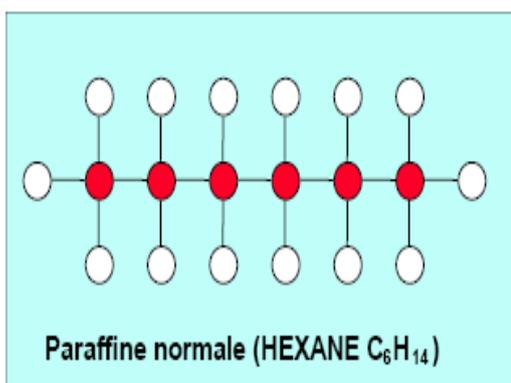


Figure 1

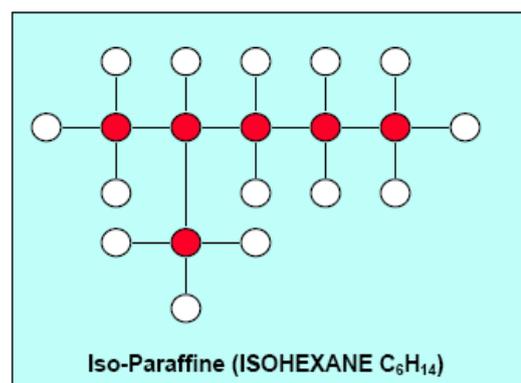


Figure 2

2. Naphtènes :

Les Naphtènes contiennent des atomes de carbone dans une disposition annulaire et dans une liaison simple. Figure (3)

- Formule générale C_nH_{2n} pour les composés cycliques fréquemment rencontrés à cinq ou six atomes de carbone.
- Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone.
- Chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée.
- Pour les cycles accolés, la formule générale est C_nH_{2n-2} .

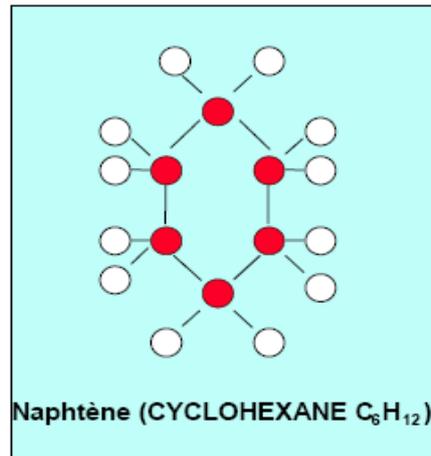


Figure 3

3. Hydrocarbures aliphatiques insaturés :

Ils ont une formule générale C_nH_{2n} . Ils réagissent facilement avec d'autres substances et sont donc des matières premières pour la pétrochimie. (Figure 4 et 5).

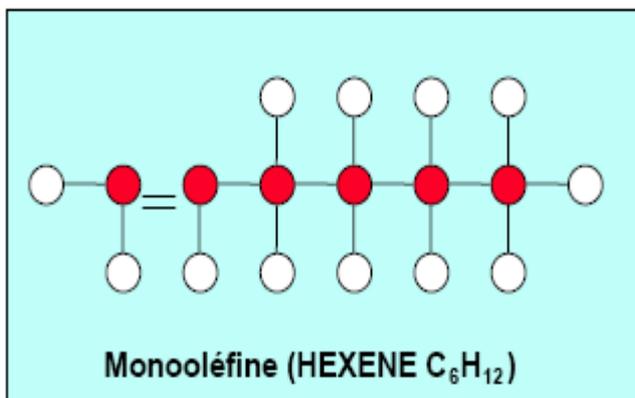


Figure 4

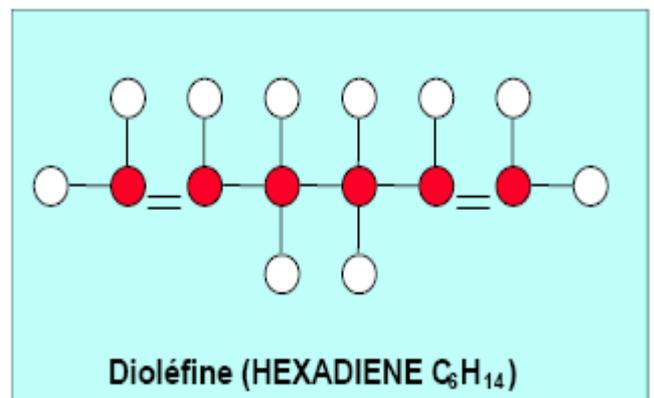


Figure 5

Ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes. Ces substances sont de très grande importance car, ce sont les produits intermédiaires de première génération et qui donnent le point de départ de la synthèse pétrochimique et de la chimie organique de base.

4. Hydrocarbures aromatiques (hydrocarbures cycliques et polyinsaturés contenant des doubles liaisons conjuguées)

Sur les aromates, les six atomes de carbone forment également des anneaux, qui présentent trois doubles liaisons disposées de façon symétrique à la différence des naphtènes. Les aromates ne contiennent donc pas autant d'atomes d'oxygène que ce qu'on peut avoir dans le cas de liaisons simples (figure 6). Ces composés "aromatiques", qui ont une odeur agréable, se différencient des groupes cités plus haut à plusieurs égards. Les aromatiques sont des composants précieux de l'essence moteur en raison de leur indice d'octane élevé. Leur prédisposition à s'associer avec d'autres produits en fait, de même que les oléfines, des matériaux de base importants pour la fabrication de produits de synthèse.

- Formule générale C_nH_{2n-6} , leurs teneurs varient considérablement suivant les pétroles ; la moyenne étant de 10 à 20%(massique).
- Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins.

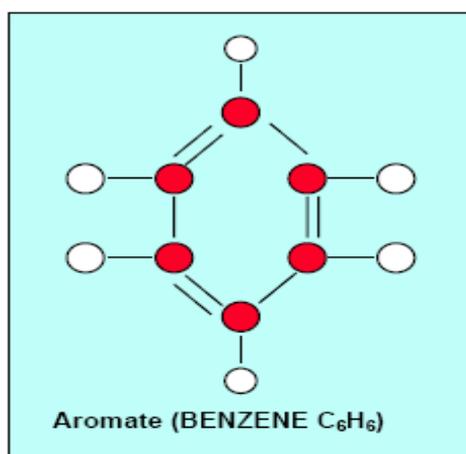


Figure 6

II.1.2 Composés autres que les hydrocarbures :

II.1.2.1. Soufre et composés sulfurés:

Les composés sulfurés appelés mercaptans, qui ont une odeur particulière détectable à de très faibles concentrations, se trouvent dans le gaz, les huiles de pétrole brut et les distillats. Les plus courants sont les éthylmercaptans. Les mercaptans sont souvent ajoutés au gaz commercial (GNL et GPL), comme odorisant permettant de détecter les fuites. Il y a des risques d'exposition à des niveaux toxiques de H_2S lors des travaux de prospection, de production, de transport et de traitement du brut et du gaz naturel. La combustion des hydrocarbures de pétrole qui contiennent du soufre dégage des substances indésirables telles que de l'acide sulfurique et du dioxyde de soufre.

II.1.2.2. Composés oxygénés:

Des composés oxygénés, comme les phénols, les cétones et les acides carboxyliques, sont présents dans le brut en quantités variables.

II.1.2.3. Composés azotés:

On trouve de l'azote dans les fractions légères du brut, sous forme de composés azotés basiques et, plus souvent, dans les fractions lourdes du brut sous forme de composés non basiques qui peuvent en outre contenir des traces de métaux.

II.1.2.4. Traces de métaux:

Des traces ou des quantités extrêmement faibles de métaux tels que cuivre, nickel, fer, arsenic et vanadium sont souvent présentes dans le brut. Sels inorganiques: les bruts contiennent souvent des sels inorganiques tels que le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium, en suspension dans le brut ou dissous dans les eaux entraînées (saumure).

II.1.2.5. Dioxyde de carbone:

Le dioxyde de carbone peut provenir de la décomposition des bicarbonates présents dans le brut, ou qui y ont été ajoutés, ou de la vapeur d'eau utilisée dans le processus de distillation.

II.1.2.6. Acides naphthéniques:

Certains bruts contiennent des acides (organiques) naphthéniques, qui peuvent devenir corrosifs à des températures supérieures à 232 °C lorsque l'acidité du brut dépasse un certain niveau.

II.1.2.7. Matières radioactives naturelles:

On trouve souvent dans le brut, dans les dépôts de forage et dans la boue de forage des matières radioactives naturelles qui peuvent présenter un risque dès les niveaux faibles. Riches en carbone, pauvres en hydrogène et à faible degré API, ils sont généralement riches en hydrocarbures aromatiques; ceux qui sont pauvres en carbone, riches en hydrogène et dont le degré API est élevé, sont habituellement riches en paraffines.

Les pétroles bruts qui contiennent des quantités appréciables de sulfure d'hydrogène (H₂S) ou d'autres composés sulfurés réactifs sont appelés «acides». Ceux qui sont moins riches en soufre sont dits «non sulfurés» ou «non corrosifs». Il y a quelques exceptions à cette règle, par exemple les bruts de l'ouest du Texas (toujours considérés comme «acides» quelle que soit leur teneur en H₂S) et les bruts d'Arabie à forte teneur en soufre (qui ne sont pas considérés comme «acides», car les composés sulfurés qu'ils contiennent sont peu réactifs).

II.1.3. Composés chimiquement mal définis :

II.1.3.1. Asphaltènes :

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques condensés, de naphthéo-aromatiques, de ramifications et d'hétéro atomes (O, N, S), d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables.

II.1.3.2. Résines

Si on soumet les maltènes à une chromatographie liquide (chapitre suivant) les produits élués avec les solvants les plus polaires sont appelés résines. Leur composition, là aussi, dépend du protocole utilisé.

Ce sont en général des molécules à caractère aromatique très marqué et renfermant des hétéroéléments (N, O, S, et parfois Ni et V) ; leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1000.

II.2. Classification des pétroles bruts

La consistance des pétroles bruts va d'un mélange aqueux à un solide de type bitumineux, et leur couleur varie du clair au noir. Un pétrole brut «moyen» contient environ 84% de carbone, 14% d'hydrogène, 1 à 3% de soufre, et moins de 1% d'azote, d'oxygène, de métaux et de sels.

Des analyses relativement simples sont pratiquées pour classer les pétroles bruts, suivant le type d'hydrocarbures qui prédominent, en paraffinique, naphthénique, aromatique ou mixte. Les bruts à base mixte ont des quantités variables de chaque type d'hydrocarbures. Une méthode d'analyse du Bureau américain des mines (US Bureau of Mines) est fondée sur la distillation; une autre (facteur de caractérisation UOP (Universal Oil Products) des produits pétroliers) sur la densité et les points d'ébullition.

Des analyses plus complètes permettent de déterminer la valeur du brut (c'est-à-dire rendement en produits utiles et qualité de ceux-ci) et les paramètres de traitement. Les pétroles bruts sont généralement groupés en fonction de leur hiérarchie par rendement, l'un des produits les plus souhaitable étant l'essence à haut indice d'octane. Les charges de raffinerie consistent le plus souvent en un mélange de deux bruts différents ou plus. Les pétroles bruts sont également caractérisés par leur degré API (American Petroleum Institute). Par exemple, les pétroles bruts lourds ont un degré API faible (et une masse volumique élevée). Un pétrole brut à faible degré API peut avoir un point d'éclair élevé ou bas, en fonction de ses fractions les plus légères (constituants les plus volatils).

Etant donnée l'importance de la température et de la pression dans le processus de raffinage, les pétroles bruts sont également classés en fonction de leur viscosité, de leur point d'écoulement et de leurs limites d'ébullition.

D'autres caractéristiques physiques et chimiques, telles que la couleur et la teneur en carbone résiduel, sont également prises en considération.

II. 3 Classifications des bruts (par ordre de valeur décroissante):

1) Bruts Paraffiniques

- ❖ Paraffine + Naphtènes > 50%
- ❖ Paraffine > Naphtènes
- ❖ Paraffine > 40%

2) Bruts Naphténiques

- ❖ Paraffine + Naphtènes > 50%
- ❖ Naphtènes > Paraffine
- ❖ Naphtènes > 40%

3) Bruts Paraffiniques-Naphténiques

- ❖ Composés aromatiques < 50%
- ❖ Paraffines < 40%
- ❖ Naphtènes < 40%

4) Bruts Aromatiques-Naphténiques

- ❖ Composés aromatiques > 50%
- ❖ Naphtènes > 25%
- ❖ Paraffines < 10%

5) Bruts Aromatiques-Intermédiaires

- ❖ Composés aromatiques > 50%
- ❖ Paraffines > 10%

6) Bruts Aromatiques-Asphaltiques

- ❖ Naphtènes > 25%
- ❖ Paraffines < 10%

II.4.Produits de base pour l'industrie chimique :

Le pétrole brut ne procure pas seulement de l'essence. Nous utilisons chaque jour l'un ou l'autre de ses nombreux dérivés, souvent sans nous rendre compte qu'ils sont aussi à base de pétrole. Les principaux produits extraits de cette précieuse matière première sont les suivantes.

Gaz liquéfié :

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL), connu aussi sous la dénomination de Liquéfié Petroleum Gas (LPG), se compose des fractions les plus légères du pétrole. Il se présente sous forme gazeuse à température ambiante. Ce sont des hydrocarbures issus du raffinage qui se liquéfient à une pression relativement faible et qu'on stocke dans des citernes.

Essence :

L'essence est le carburant le plus vendu au monde. Il se compose de fractions légères tirées de la distillation du brut à des températures relativement basses (35°C à 180°C).

La plus grande part de ces fractions subiront encore d'autres traitements, puis seront mélangées pour donner de l'essence pour moteurs. A partir de ce distillat, on produit également de l'essence d'aviation (carburant d'un indice d'octane particulièrement élevé pour avions légers), ainsi que des essences spéciales pour l'industrie chimique.

Kérosène :

Le kérosène ou pétrole lampant est plus lourd que l'essence, et son point d'ébullition est plus élevé (entre 150°C et 250°C). Par le passé, ce produit servait à l'éclairage (d'où son nom

de pétrole lampant) et au chauffage, ce qui est encore le cas dans plusieurs pays en voie de développement. Aujourd'hui, le kérosène est avant tout un carburant d'aviation produit pour l'alimentation, dans le monde entier, des turboréacteurs et turbopropulseurs des avions de ligne.

Diesel :

Le diesel, appelé gazole en France, est le carburant par excellence des poids lourds, des autobus, des bateaux, des machines agricoles et de chantiers. Le carburant diesel se compose – comme le mazout – de chaînes d'hydrocarbures longues.

Lors de la distillation, son point d'ébullition se situe dans une plage moyenne de 250°C à 360°C. A la différence des voitures à essence, les diesels ont des moteurs à allumage par compression, le carburant diesel doit s'enflammer facilement pour que le moteur fonctionne de manière optimale. Cette aptitude à l'allumage est définie par l'indice de cétane. Comme l'essence, le diesel est désulfuré à la raffinerie dans la mesure du possible.

Mazout :

Le mazout (huile de chauffage extra-legère HEL) représente 40% des ventes intérieures de produits pétroliers.

Le mazout compte parmi les distillats de densité moyenne, tirés du brut à des températures moyennes. Le terme anglais de gasoil désigne globalement les deux produits, mazout et diesel. Pour le différencier du carburant diesel, le mazout est marqué d'une substance chimique et colorée en rouge.

Par rapport à d'autres combustibles, le mazout présente un pouvoir calorifique extrêmement élevé. Il doit résister au froid et, dans une large mesure, brûler sans laisser de résidus.

Huile de chauffage lourde :

L'huile de chauffage lourde, appelée fioul lourd en France, se compose de chaînes moléculaires longues qui n'atteignent leur degré d'ébullition qu'à partir de 350°C. Ce combustible visqueux, formé d'un mélange de produits résiduels, doit être préchauffé pour qu'on puisse le transporter et le brûler.

Bitume :

Fabriqué à partir d'un résidu très visqueux de la distillation, le bitume est élaboré dans une installation spéciale. Les bitumes sont utilisés notamment pour les revêtements routiers, mais servent aussi à la fabrication de produits d'étanchéité ou d'isolation, et d'emballages résistants à l'humidité.

Lubrifiants :

Les lubrifiants réduisent les frottements et l'usure des pièces mobiles des moteurs et des machines. Sans lubrifiant, pas de mouvement. Ces huiles spéciales doivent être très stables et supporter des températures extrêmement basses et élevées, ainsi que de fortes sollicitations.

Les lubrifiants sont élaborés à partir d'huiles de base spéciales produites dans des raffineries. Ces huiles sont ensuite retraitées chimiquement puis mélangées à des substances, des additifs, afin d'en améliorer les propriétés.

III. Méthodes d'analyse du pétrole :

III.1. Introduction :

Les pétroles bruts formant un continuum d'espèces chimiques depuis les gaz jusqu'aux produits les plus lourds constitués par les asphaltènes, il est évidemment hors de question, étant donné la complexité de ces mélanges, de les analyser globalement.

Nous envisageons donc les techniques de fractionnement mises en jeu dans la caractérisation des pétroles ainsi que les techniques d'analyses élémentaires applicables aux fractions obtenues.

III.2. La distillation :

La distillation est un 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 citer :

III.2.1. Distillation préparative de laboratoire : TBP (True Boiling Point). :

Elle s'applique aux pétroles bruts stabilisés (débutanisés) mais peut s'étendre à un mélange pétrolier quelconque sauf, les gaz de pétroles liquéfiés, les naphthas très légers et les fractions ayant un point initial d'ébullition au-dessus de 400°C. L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite (jusqu'à 2mmHg =0.266kPa).

La distillation T.B.P.(True Boiling Point) permet de donner une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température « d'ébullition » des constituants qui le composent. En notant la température de distillation initiale et final en fonction soit du pourcentage volumique soit du pourcentage massique recueilli, on peut tracer une courbe de distillation. La détermination des propriétés de chaque coupe permet de tracer les courbes de propriétés-rendement et les courbes isopropriété qui servent dans l'étude de valorisation des pétroles bruts.

III.2.2. Distillation non préparative :

Les distillations non préparative sont destinées à caractériser la charge elle même. Par exemple, la courbe de distillation qui donne le volume ou le poids recueilli en fonction de la température de distillation.

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.

I.2.3 Distillation simulée par chromatographie gazeuse :

La distillation simulée (DS) par CPG la chromatographie en phase gazeuse a fait l'objet de nombreux travaux depuis 20 ans car c'est une technique qui remplace avantageusement les méthodes de distillation traditionnelle pour le contrôle rapide des rendements en produits.

Le principe en est simple : l'échantillon est introduit dans une colonne apolaire, c'est-à-dire une colonne qui sépare les hydrocarbures suivant leur point d'ébullition ; à l'aide d'un mélange de paraffines normales de point d'ébullition connu, on établit la correspondance entre temps de rétention et point d'ébullition et on peut alors construire la courbe : % poids - point d'ébullition.

La mise en œuvre par contre est moins évidente. Le premier problème, concerne le choix de la phase stationnaire pour obtenir un bon accord avec les courbes de distillation réelle, le second est la stabilité de la phase stationnaire aux températures maximales utilisées.

Les avantages d'une telle méthode résident dans la rapidité (maximum 70 min), la faible quantité d'échantillon requise (1 µl) et son automatisation facile.

III .3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole

III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG):

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre Phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble de la phase stationnaire. Très répandue dans tous les laboratoires d'analyse organique, la chromatographie gazeuse à un pouvoir de séparation très élevée.

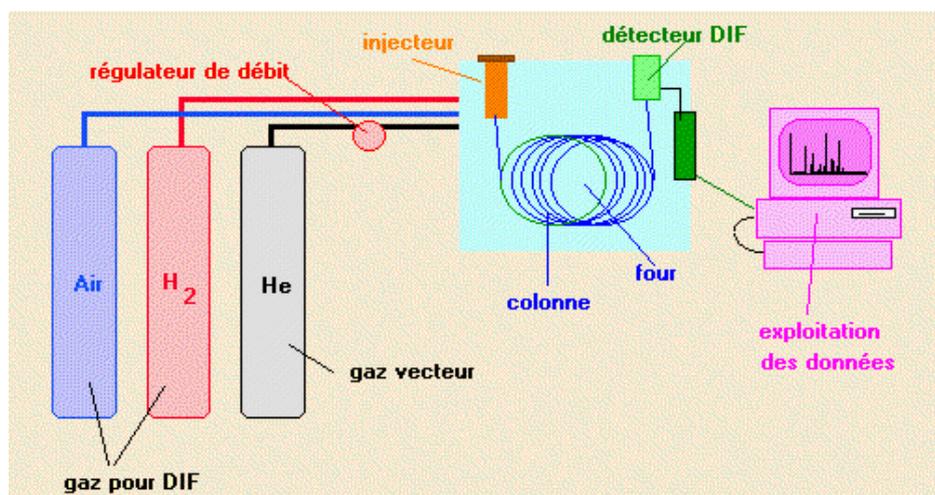


Figure 7: Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse à détection par ionisation de flamme (FID)

III.3.2. Chromatographie en phase liquide :

La chromatographie liquide est une technique de séparation basée sur l'adsorption sélective sur un solide, silice ou alumine par exemple, ou mélange des deux, des différents d'un mélange liquide.

Un appareil de chromatographie en phase liquide comporte quatre parties figure (8) : Système de pompage, injecteur, colonne et détecteur (Absorption UV, Fluorescence, Réfractométrie, Spectrométrie de masse LCMS) à travers lesquelles un liquide entraîne les substances d'un mélange à séparer.

La chromatographie liquide, à un pouvoir de résolution en général inférieur à celui de la chromatographie en phase gazeuse est souvent mise en œuvre lorsque cette dernière ne peut pas être utilisée.

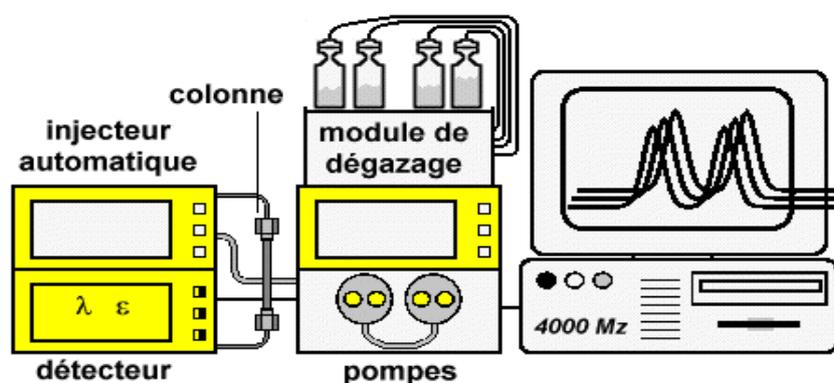


Figure 8 : Appareil de chromatographie en phase liquide

III.4. Le rôle de la CPG dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a toujours été une technique analytique très utilisée pour la caractérisation des hydrocarbures. Son application couvre l'exploration, la production et le raffinage des pétroles bruts et s'est développée autour de quatre grands types de méthodes :

1. L'analyse des hydrocarbures gazeux.
2. L'analyse des hydrocarbures liquides.
3. L'analyse de traces de composés hétéroatomiques.
4. La reconstitution de la courbe de distillation (distillation simulée).

La chromatographie n'étant pas une méthode d'identification, son couplage avec la spectrométrie de masse est devenu un passage obligé pour l'identification des constituants inconnus d'un mélange.

III.4.1. Analyse des hydrocarbures gazeux

L'analyse des hydrocarbures gazeux qui se faisait par chromatographie de partage en utilisant de très longues colonnes remplies, s'effectue depuis quelques années avec des colonnes capillaires à film d'adsorbant. Ces colonnes, beaucoup plus efficaces, sont maintenant très stables et employées en laboratoire de contrôle. Les adsorbants les plus

utilisés sont l'alumine et les polymères adsorbants. La colonne capillaire d'alumine a permis de résoudre la séparation la plus difficile que rencontraient les laboratoires de pétrochimie, celle de l'isobutène et du butène-1.

III.4.2. Analyse des hydrocarbures liquides :

Analyse détaillée des hydrocarbures légers :

La séparation de plusieurs centaines de constituants d'une essence est réalisée depuis plus de 30 ans, mais ce n'est que récemment que des méthodes ont été normalisées [ASTM D5134 1990, NF07_086]. La figure (9) montre le chromatogramme d'une essence commerciale obtenu suivant la norme NF M07_086.

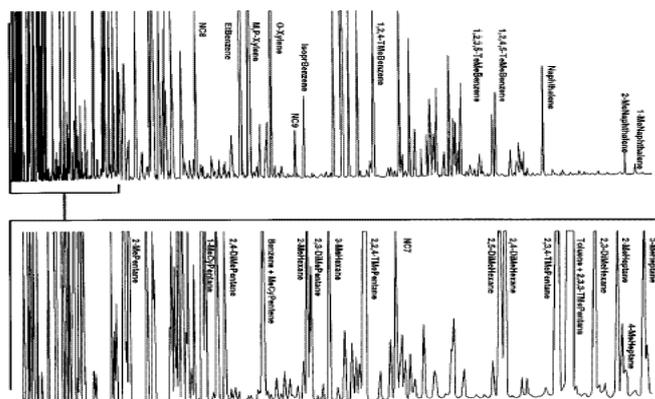


Figure 9 Chromatogramme d'une essence commerciale

En raffinage, se sont les deux principaux procédés, le reformage et le craquage catalytique qui sont demandeurs d'une information de plus en plus fine de la coupe essence produite afin de prédire la qualité des produits formés. Pour cela l'utilisation de micropilotes travaillant sur des petites quantités de charge et d'effluents permet à la chromatographie capillaire automatique de trouver un domaine d'application important.

Analyse des hydrocarbures liquides lourds

La haute résolution des colonnes capillaires, n'est plus suffisante pour les coupes pétrolières plus lourdes compte tenu de la complexité croissante de ces coupes. Une quantification des paraffines normales dans les pétroles bruts (composés qui se distinguent nettement du massif non résolu) et dans les cires peut être faite par [ASTM D5442 1993], Mais les applications les plus importantes concernent la caractérisation et la quantification des fractionnements en familles chimiques obtenus notamment par chromatographie en phase liquide (CPL). L'identification se fait dans la plupart des cas par spectrométrie de masse.

III.4.3. Couplage GPC/SM

La spectrométrie de masse (SM) couplée à la GPG (CPG/SM) est la principale technique d'identification. Le travail d'identification, des appareils de paillasse (de plus en plus nombreux) aux systèmes plus sophistiqués qui permettant des mesures à haute résolution, est aujourd'hui facilité par l'utilisation informatisée de bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse.

Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures.

III.4.4. Analyse des composés hétéroatomiques

Les éléments les plus recherchés dans les produits pétroliers sont le soufre, l'azote, l'oxygène et les composés halogénés. Le chromatographe dispose de plusieurs détecteurs mono ou multi éléments.

Soufre : Le détecteur le plus utilisé depuis de nombreuses années est le détecteur à photométrie de flamme (FPD). Ces dernières années, le développement d'un détecteur à chimiluminescence du soufre a permis d'étendre le domaine d'application aux coupes plus lourdes : essences, gazoles et pétroles bruts

Azote : Situation identique à celle du soufre avec un détecteur ancien, le détecteur Azote - Phosphore (NPD) ayant des limitations (réponse spécifique, sélectivité relativement faible) et l'arrivée du détecteur à chimiluminescence de l'azote qui permet d'accéder à l'analyse semi quantitative les composés azotés des coupes essences et gazoles des procédés de conversion.

Oxygène : Le détecteur spécifique de l'oxygène (O-FID) pour le dosage des composés oxygénés dans les essences commerciales. Plusieurs méthodes ont été normalisées [ASTM D 1993, NF EN 1601]. Mais la faible sensibilité de ce détecteur ne lui permet pas d'être utilisé pour le dosage de trace d'oxygène.

Halogénés : Ce sont les détecteurs à capture d'électrons (ECD) et électrochimique qui sont utilisés pour ces éléments. L'ECD est un détecteur très sensible lorsque la molécule renferme plusieurs hétéroatomes.

CHAPITRE II

Méthode de prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides réels.

- Introduction générale.
- Equations d'états cubiques.
- Loi des états correspondants.
- Facteur acentrique.
- Facteur de compressibilité critiques.
- Méthodes de contribution de groupes.

METHODES DE PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES FLUIDES REELS

II.1. Introduction générale :

La Thermodynamique a pour but de mettre en évidence des relations qui permettent de calculer *les échanges « d'énergie »* mis en jeu dans chaque processus qui provoque une modification de la matière. *Les échanges « d'énergie »* désignent à la fois du travail mécanique, du travail électrique et de la chaleur et qu'une modification de la matière correspond soit à un changement de phase (exemple de la transformation de l'eau liquide en vapeur d'eau) , soit au produit d'une réaction chimique (exemple de la combustion de certains produits de distillation du pétrole qui intervient dans le fonctionnement de nombreux moteurs thermiques).

La Thermodynamique est devenue, dès le début du XX^e siècle, la théorie qui offre les approches les plus générales pour étudier et interpréter des phénomènes physiques observables à notre échelle. Les propriétés, mises en jeu à cette occasion, peuvent être mesurées par des appareils souvent simples, qui détectent des grandeurs perceptibles à nos sens. Elles sont désignées sous les termes de propriétés macroscopiques.

Cependant, la détermination des propriétés thermodynamique n'est pas toujours évident, de ce fait, l'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherche par les dynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, de puis que Vander Der Waals (1873) a proposé sa célèbre équation d'états cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision. Ceci a une grande importance, lors de la conception des procédés de génie Chimique tels que la distillation, l'absorption,...etc.

Dans ce qui suit, nous présentons tout d'abord, les équations d'états cubiques (ou du type de Vander Der Waals), la loi des états correspondants, les deux facteurs de tailles utilisés comme troisième paramètre dans les loi des états correspondant, **le facteur de compressibilité critique « Zc »** et **le facteur acentrique « ω »**; et qui font l'objet de cette thèse, par la suite, nous décrivons la méthode de contribution de groupes.

II.2. Equations d'états cubiques :

II.2.1. Introduction :

Les équations d'état sont d'une très grande utilité dans les calculs d'engineering et plus particulièrement dans le domaine pétrolier. Ces équations interviennent dans les calculs d'équilibres liquide-vapeur des fluides de gisements et dans la prédiction de leurs propriétés physiques et thermodynamiques.

Une équation d'état d'un corps pur est une relation mathématique qui lie la température T , la pression P et le volume molaire v . La plus simple est l'équation d'état d'un gaz parfait pur :

$$Pv = RT.$$

II.2.2. L'équation de Van der Waals :

À la fin du XIXe siècle, van der Waals proposa pour la première fois une équation d'état capable de représenter les propriétés d'un fluide, liquide et gaz, dans la totalité du domaine P, v, T , incluant l'équilibre liquide-vapeur. Il s'agit d'une équation d'état explicite en P puisqu'elle exprime explicitement la pression P en fonction de la température et du volume molaire (T et v sont les variables). Cette équation d'état s'écrit :

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{27}{64} \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \\ b = \frac{1}{8} \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \end{array} \right.$$

Une telle équation d'état est dite cubique car, à température et pression données, il est possible de calculer le volume molaire en résolvant une équation du troisième degré.

Dans cette équation, b représente le volume réellement occupé par les molécules, appelé covolume. Le paramètre a est la pression interne qui tient compte des forces d'attraction entre molécules. Leurs valeurs sont propres à chaque corps pur. Elles peuvent être déterminées en appliquant le critère de stabilité au point critique.

L'équation d'état de Van der Waals présente l'avantage d'être simple et facile à résoudre sans faire appel à un processus itératif. Sa précision reste cependant insuffisante, notamment dans l'évaluation du facteur de compressibilité critique estimé à $3/8$ par cette équation, valeur qui reste supérieure à la valeur réelle (entre 0.27 et 0.3) pour la plupart des corps purs. De même que le calcul du volume molaire en phase liquide est entaché d'erreurs par excès.

II.2.3. L'équation de Redlich-Soave-Kwong:

En 1972, Giorgio Soave modifie l'équation développée en 1949 par Redlich et Kwong et propose l'équation d'état suivante appelée couramment équation RKS (Redlich-Kwong-Soave) :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} a(T) = \Omega_a \frac{R^2}{T_c^2 P_c} \left[1 + (0,480 + 1,547\omega - 0,176\omega^3) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \end{array} \right.$$

Par application des spécifications critiques, on obtient facilement :

$$\Omega_a = 0,42748 \quad \Omega_b = 0,08664$$

D'une façon générale, l'équation RKS donne des résultats très convenables pour le méthane; il en serait de même pour tout composé à molécules sphériques ou globulaires, c'est-à-dire pour des composés de faible facteur acentrique.

II.2.4. L'équation de Peng-Robinson (PR) :

En 1976, Peng et Robinson ont proposé l'équation d'état suivante qui s'inspire des travaux scientifiques antérieurs de Soave :

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a \frac{R^2}{T_c^2 P_c} \left[1 + (0,3746 + 1,5423\omega - 0,2699\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Omega_a = 0,45724 \\ \Omega_b = 0,07780 \end{cases}$$

L'équation de Peng- Robinson représente ainsi assez bien des composés à molécules d'allongement moyen (dont le facteur acentrique est compris entre 0,3 et 0,4), comme le n-hexane. Au delà, pour les molécules très allongées, une erreur dans l'autre sens apparaît (les volumes sont surestimés) et peut devenir assez grande, tout en restant bien inférieure à celle résultant de l'équation de Redlich-Kwong-Soave.

Twu et coll. (1995) modifièrent les équations d'état de Redlich- Kwong et de Peng-Robinson en utilisant la loi des états correspondants. En se basant sur cette même loi, Souahi, Sator et Chitour (1998) ont modifié les équations d'état de Redlich Kwong, Peng-Robinson et Van der Waals.

Une équation d'état est développée tout d'abord pour une substance pure. L'extension aux mélanges est rendue possible grâce aux règles de mélange qui permettent de pondérer les paramètres des équations d'état. En général, une règle de mélange linéaire est utilisée pour le paramètre **b** et une équation quadratique pour le paramètre d'attraction **a** comme suit :

$$b = \sum x_i \cdot b_i$$

$$a = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

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

Les termes k_{ij} dans l'équation II.1 sont des coefficients d'interaction binaires dont les valeurs peuvent être obtenues en effectuant des régressions à partir des données expérimentales d'équilibre liquide- vapeur de mélanges binaires. Souvent, quand il s'agit de traiter des systèmes réguliers tels que les mélanges d'hydrocarbures, ces coefficients sont considérés nuls en première approximation.

II.3.Loi des états correspondants [14]:

II.3.1. Introduction :

La loi des états correspondants a trouvé une très large application dans les corrélations des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges.

Elle a été énoncée pour la première fois par Van der Waals en 1873, par le biais de son équation d'état exprimée sous sa forme réduite. Par la suite, et sur la base de la mécanique statistique, cette loi a pu être démontrée théoriquement à partir des fonctions de partition ou encore en se basant sur les expressions du potentiel de cohésion, en particulier celles à deux paramètres qui semblent s'appliquer parfaitement pour certains systèmes.

II.3.2. Fondement théorique :

La loi des états correspondants repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les potentiels liés aux degrés de liberté internes des molécules (translation, rotation et vibration) et externes (cohésion) peuvent être exprimés indépendamment
- ✓ L'énergie de cohésion d'un système s'exprime par sommation des interactions binaires entre les centres d'attraction ;
- ✓ Ces interactions binaires se réduisent aux forces de dispersion et peuvent être exprimées sous la forme d'une fonction f universelle par $\varepsilon = \varepsilon_0 f(r_0/r)$, ε_0 et r_0 étant caractéristiques de chaque substance.

Une des premières expressions du potentiel de cohésion a été établie par Lennard- Jones dans le cas des molécules polaires. C'est une combinaison entre les forces d'attraction s'exerçant à moyenne distance, et les forces de répulsion qui prédominent à courte distance. Son expression est la suivante :

$$\varepsilon = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Dans cette équation, la variation de l'énergie de cohésion ε est exprimée en fonction de la distance r entre les centres d'attraction supposés placés au centre de la molécule qui est assimilée à une sphère. Cette énergie passe par un minimum ε_a de coordonnées ε_0 et r_0 , caractéristiques de chaque substance, telle que représentée sur la figure (II.1).

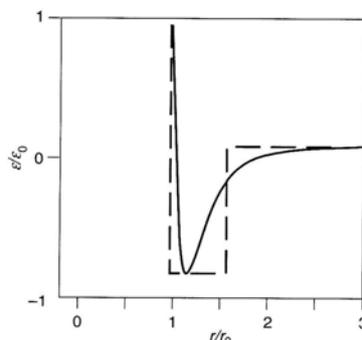


figure (II.1). Potentiel de Lennard-Jones et potentiel de « puits carré »

À partir de ces hypothèses, on admet que les effets macroscopiques des interactions moléculaires peuvent s'exprimer en fonction, d'une part, de deux paramètres caractéristiques de

la substance (ϵ_0 , r_0) et, d'autre part, de variables d'état telles que la pression et la température. De plus, il a été démontré que les deux paramètres ϵ_0 et r_0 sont directement reliés aux coordonnées critiques. A partir de là, la loi des états correspondants s'énonce comme suit : **les écarts aux lois du gaz parfait ou grandeurs résiduelles ne dépendent que des coordonnées critiques.**

L'une des premières applications de ce théorème a concerné le facteur de compressibilité Z . En effet, il a été démontré, pour certains groupes de composés, que l'évolution du facteur Z en fonction de la température réduite et de la pression réduite est indépendante du composé considéré. figure (II.2)

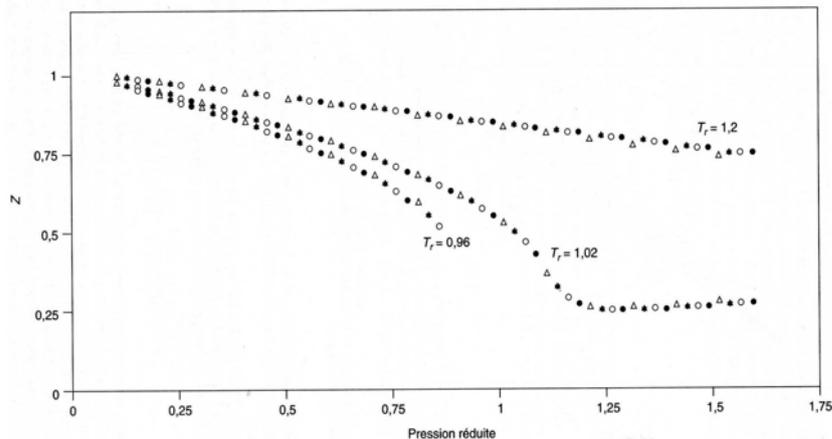


figure (II.2) : Facteur de compressibilité du méthane (Δ), de l'éthane (*), du propane (o), et du n-butane (●); représentation en coordonnées réduites.

Le succès de cette corrélation a encouragé le développement de corrélations similaires pour d'autres propriétés qui dépendent des forces intermoléculaires telles que les termes résiduels d'enthalpie et d'entropie, la capacité calorifique et le coefficient de fugacité. Cependant, cette approche s'est avérée applicable uniquement pour des molécules sphériques non polaires. Sa généralisation à d'autres molécules plus complexes ou au voisinage du point critique a conduit à des déviations assez importantes, d'où la nécessité d'introduire dans ces corrélations des paramètres supplémentaires qui prennent en compte ces écarts. A partir de là, de nombreuses corrélations à caractère empirique ont été développées et se sont distinguées par le choix du ou des termes supplémentaires. Ce choix repose sur les divergences les plus caractéristiques entre le comportement réel des fluides et la loi des états correspondants à deux paramètres. Parmi ces corrélations, celles ayant introduit un troisième paramètre restent les plus courantes. En ce qui concerne les méthodes les plus générales, nous citerons plus particulièrement celles établies en adoptant comme troisième paramètre :

- **Le facteur de compressibilité critique.**
- **Le facteur acentrique.**

II.4. Facteur de compressibilité critique Z_c [3] :

II.4.1. Définition :

Le facteur de compressibilité critique est une fonction de la température, la pression et le volume critique, il est donné par la relation suivante :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

Avec $R = 8.31451 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$

Le facteur de compressibilité critique de la grande majorité des substances sont compris entre 0.200 et 0.300. Pour certains composés inorganiques, en particulier les métaux, ils sont souvent plus élevés et peuvent atteindre $Z_c = 0.475$ pour le mercure.

Z_c est relié à ω par la relation :

$$Z_c = 0.291 - 0.08 \omega \dots\dots\dots(\text{II.4.1}).$$

Ou encore par :

$$Z_c = (1.28 \omega + 3.41)^{-1}$$

II.4.2. Les Corrélations basées sur le facteur de compressibilité critique :

MEISSNER ET SEFERIAN (1951) furent les premiers à introduire le facteur de compressibilité critique comme troisième paramètre pour l'estimation du facteur de compressibilité.

HOUGEN ET WATSON (1959) ont établi un ensemble de corrélations portant sur le facteur de compressibilité, les termes résiduels d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie, la capacité calorifique à pression constante et les coefficients de fugacité. Ces auteurs proposent d'utiliser en première approximation, une corrélation en fonction de la pression et de la température réduites d'un composé dont le facteur de compressibilité critique est égal à 0.27, valeur moyenne voisine des valeurs des compressibilités des composés apolaires les plus communs tels que les hydrocarbures. Une correction du second ordre est ensuite appliquée, proportionnelle à l'écart entre la valeur du facteur de compressibilité critique effective et la valeur de 0.27 et, dépendant des coordonnées réduites. Les termes correctifs sont fournis sous forme graphique et numérique.

En prenant le cas du facteur de compressibilité Z , la corrélation de Hougen et Watson s'écrit :

$$Z = [Z(\text{Pr}, \text{Tr})]_{0.27} + (Z_c - 0.27) \cdot \Delta_Z(\text{Pr}, \text{Tr})$$

Δ_Z : représente le coefficient correctif.

Rackett (1970) a quant à lui proposer une corrélation des états correspondants pour le calcul du volume molaire de la phase liquide saturée sous la forme :

$$V_L = RT_C/P_C \cdot Z_C^{[1+(1-Tr)^{2/7}]}$$

Sencer et Danner (1972) ont proposé de substituer au facteur de compressibilité Z_c un paramètre spécifique de cette méthode dit Rackett et noté Z_{Ra} , dont les valeurs ont été tabulées par ces mêmes auteurs pour un certain nombre de composés.

II.4.3. Estimation du facteur de compressibilité critiques [3]

- **Corrélation de Lydersen (1955) [20] :**

$$Z_c = \frac{1}{3.43 - 0.0067 H_v^2} \dots\dots\dots (II.4.3)$$

H_v : chaleur latente de vaporisation (kcal /g.mole).

- **Corrélation d'Edmister (1958) [22] :**

Si T_c et P_c sont connus, EDMISTER suggère l'équation suivante pour estimer Z_c :

$$Z_c = 0.371 - 0.0343 \log P_c / [(T_c/T_b) - 1] \dots\dots\dots (II.4.3)$$

Avec : P_c : pression critique.(atm).
 T_c : température critique.(K).
 T_b : température d'ébullition.(K).

- **Corrélation de Sanchez (1985) [21] :**

SANCHEZ propose une méthode de contribution de groupes pour le calcul de Z_c .

$$Z_c = P_c V_c / RT_c = \sum \sigma_i / (R \cdot \sum \delta_i) \dots\dots\dots (II.4.4)$$

Avec : σ_i et δ_i les contribution de groupes.

II.5. Facteur acentrique ω [3]:

II.5.1. Définition :

Une des constantes les plus utilisée dans les relations thermodynamiques des fluides purs est le facteur acentrique de Pitzer.

Pitzer a pris comme référence le xénon, le krypton et l'argon, corps à symétrie sphérique. Le facteur acentrique de Pitzer est défini par la pression de vapeur réduite à $T_R = 0.7$ sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur suivant la relation:

$$\omega = -(\log_{10} P_{vpR} + 1)$$

Pour obtenir la valeur de ω , la pression de vapeur réduite ($P_{vpR} = P_{vp} / P_C$) à $T_R = T / T_C = 0.7$ est donc nécessaire. Comme cela a été proposé à l'origine, ω représente l'acentricité ou la non sphéricité de la molécule. Pour les gaz monoatomiques, ω est naturellement égale à zéro. Pour les hydrocarbures de masse moléculaire élevée, ω croît. Il augmente aussi avec la polarité. Actuellement, ω est supposé mesurer la complexité d'une molécule en termes de géométrie et de polarité, mais de larges valeurs de ω (supérieures à 0.4) ne sont guère significatives en ce qui concerne le sens original de cette propriété. Pour calculer les facteurs acentriques, les constantes critiques T_c et P_c et de la pression de vapeur à $T_R = 0.7$ doivent être déterminées. Néanmoins, une approximation de la pression de vapeur peut être calculée à partir de corrélations de pression de vapeur réduites. Par exemple, si la pression de vapeur est représentée par :

$$\log_{10} P_{vp} = A + B/T$$

A et B étant estimés à partir de T_c , P_c , et T_{eb} à $p = 1$ atm, alors :

$$\omega = 3/7 * \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right] \log_{10} P_c - 1$$

$\theta = T_{eb} / T_C$ et P_c pression critique (en atm).

De même, si les relations de Lee-Kesler sont utilisées pour calculer les pressions de vapeur :

$$\ln P_{vp} = -[f_1(\theta) + \omega f_2(\theta)]$$

Avec

$$f_1 = 5,92714 - 6,09648 \theta^{-1} - 1,28862 \ln \theta + 0,169347 \theta^6$$

$$f_2 = 15,2518 - 15,6875 \theta^{-1} - 13,4721 \ln \theta + 0,43577 \theta^6$$

alors avec :

$$\omega = \alpha / \beta.$$

$$\alpha = -\ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6$$

$$\beta = 15.2518 - 15.6875 \theta^{-1} + 13.4721 \ln \theta + 0.43577 \theta^6$$

P_c est donné en atmosphères.

II.5.2. Les Corrélations basées sur le facteur acentrique [12]:

Pour tenir compte des effets dus à la taille des molécules, le facteur acentrique défini par Pitzer en 1955 a été utilisé dans les nouvelles corrélations des états correspondants. Pitzer et Lippmann (1955) ont proposé la corrélation suivante pour le facteur de compressibilité :

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

Où $Z^{(0)}$ est le facteur de compressibilité du fluide simple représenté par une molécule sphérique et $Z^{(1)}$ un terme correctif. Leurs valeurs ont été tabulées en fonction de la température et de la pression réduites.

Curl et Pitzer ont établi En 1958, des corrélations similaires pour le coefficient de fugacité et les termes résiduels de l'enthalpie et de l'entropie.

Lee et Kesler a repris la méthode de Pitzer en 1975, il a établi une interpolation linéaire des propriétés résiduelles basée sur celles du fluide simple ($\omega=0$) et d'un fluide de référence lourd ($\omega=0.3978$), le n-octane. Cette méthode n'est pas valable pour les molécules polaires, de même qu'il faut rester très prudents lors de l'application de cette méthode à des molécules dont les facteurs acentriques sont nettement supérieurs à celui du fluide de référence.

L'extension des corrélations des états correspondants aux fluides polaires a souvent été un échec. Le problème rencontré lors du développement de ces corrélations réside dans le choix du ou des paramètres supplémentaires qui caractérisent au mieux ce type de composés. Certains auteurs ont tenté d'utiliser le moment dipolaire. Les résultats obtenus sont restés peu probants. Des résultats assez intéressants ont été cependant obtenus par Halm et Stiel (1970) et Stipp et al. (1973) qui ont utilisé un facteur de polarité défini de manière analogue au facteur acentrique à partir de la tension de vapeur, ou encore par les travaux de Wu et Stiel (1985) qui ont procédé à une extension de la méthode de Lee- Kesler par l'introduction de l'eau comme troisième composé de référence dans la corrélation de départ.

II.5.3. Estimation du facteur acentrique [3]

Différentes corrélations sont disponibles pour l'estimation du facteur acentrique des corps purs:

➤ **Corrélation de Edmister [6] :**

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \dots \dots \dots (II .5.1)$$

Avec $\theta = T_{eb}/T_c$ et P_c : pression critique (atm).

➤ **Corrélation de Lee- Kesler (1976) [7] :**

$$\omega = \frac{- \ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^1 + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \theta^1 - 13.472 \ln \theta + 0.43577 \theta^6} \dots \dots \dots (II.5.2)$$

Avec $\theta = T_{eb}/T_c < 0,8$.

➤ **Corrélation de Lin et Chao [8]:**

La corrélation de LIN et CHAO utilise trois grandeurs : la masse molaire M, la spécifique gravity S, et la température d'ébullition Teb.

Pour les n-paraffines valable de C1 à C20 :

$$\omega T_c = C_1 + C_2 M + C_3 M^2 + C_4 M^4 + C_5 / M \dots \dots \dots (II.5.3)$$

$$\begin{aligned} C_1 &= -15.6752 \\ C_2 &= 1.22751 \\ C_3 &= 9.96848 \cdot 10^{-3} \\ C_4 &= -2.047042 \cdot 10^{-5} \\ C_5 &= -69.0883 \end{aligned}$$

Pour les hydrocarbures et leurs dérivés :

$$\omega T_c = (\omega T_c)_{eq(II.2)} + A_1 \Delta S + A_2 \Delta T_{eb} + A_3 (\Delta S)^2 + A_4 (\Delta S) (\Delta T_{eb}) + A_5 (\Delta T_{eb})^2 + A_6 (S)^3 + A_7 (\Delta S)^2 (\Delta T_{eb}) + A_8 (\Delta S)^2 (\Delta T_{eb})^2 + A_9 (\Delta T_{eb})^3 .$$

$$\Delta S = S - S_A \Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb_A}$$

S_A et T_{eb_A} : la spécifique gravity et la température d'ébullition de la n-paraffine ayant la même masse molaire que la substance étudiée et ayant une spécifique gravity « S » et une température d'ébullition « T_{eb} ».

Les coefficients A₁ à A₉ sont donnés par la relation suivante:

$$A_i = a_i + b_i M .$$

a_i, b_i constantes.

D'après ces auteurs, l'erreur moyenne absolue serait de 8.5% pour l'étude de 133 composés.

➤ **Corrélation de Watanasiri, Owens, Starling [9]:**

Cette corrélation utilise aussi trois grandeurs : la masse molaire M. La spécifique gravity S, et la température d'ébullition Teb. Elle peut-être utilisée dans le cas des substances non polaire et polaires des composés associés et même pour des mélanges hydrocarbonés inconnus (pétrole et charbon).

$$\omega = (0.922170 \cdot 10^{-3} T_{eb} + 0.507288 \cdot T_{eb}/M + 382.904/M + 0.2420 \cdot 10^{-5} \cdot [T_{eb}/S]^2 - 0.2165 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} \cdot M + 0.1261 \cdot 10^{-2} \cdot S \cdot M + 0.1265 \cdot 10^{-4} M^2 + 0.2016 \cdot 10^{-4} \cdot S \cdot M^2 - 80.6495 \cdot T_{eb}^{1/3} / M - 0.378010^{-2} \cdot T_{eb}^{2/3}) / S^2 \cdot [T_{eb}/M] \dots \dots \dots (II.5.4)$$

pour 94 substances étudiées. La déviation absolue est de 11.8%.

➤ **Corrélation de Chen, Dinivahi et Jeng [10]:**

Ces auteurs proposent une corrélation basée sur la connaissance de la température normale d'ébullition, la température critique et la pression critique :

$$\omega = \frac{0.3 \cdot (0.2803 + 0.4789 \theta)}{(1 - \theta) \cdot (0.9803 - 0.5211 \theta)} - 1$$

$$\theta = T_{eb}/T_c$$

➤ **Corrélation de Riasi et El Sahhaf [11]:**

Ces auteurs proposent une méthode de calcul du facteur acentrique des hydrocarbures du type n- alcanes, n- alkylcyclopentanes, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes connaissant La masse molaire M :

$$\ln(\omega - \omega_\infty) = a - b * M^c$$

A, b, c : constantes dépendant de la famille d'hydrocarbures.

➤ **Corrélation de Skander, Souahi et Chitour [13]**

$$\omega = a + bN_c + cN_c^2 + dN_c^3 + eN_c^4$$

Avec N_c : nombre d'atomes de carbone

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

Famille	n-paraffines	i-paraffines	1-oléfines	n-alkylcyclohexanes	n-alkylbenzènes
a	-0.079527	-0.0025979	-0.0882616	0.31242039	-0.064026
b	0.07968735	0.05155227	0.07964439	-0.0583234	0.0468770
c	-0.0034314	-0.0007759	-0.0033336	0.0085567	-0.0001817
d	0.0001272	2.7590*10-5	0.0001199	-0.000302	2.7727*10-6
e	-1.72808*10 ⁻⁶	-4.22845*10 ⁻⁷	-1.589441*10 ⁻⁶	3.7675247*10 ⁻⁶	-7.227731*10 ⁻⁸

Cette corrélation basée sur le nombre d'atomes de carbone est proposée pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, oléfines, n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Le facteur acentrique et le facteur de compressibilité critique sont liés comme le montre la figure (II.4) .et la relation proposée par Pitzer pour représenter cette dépendance s'écrit :

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega \dots \dots \dots (II.5.8)$$

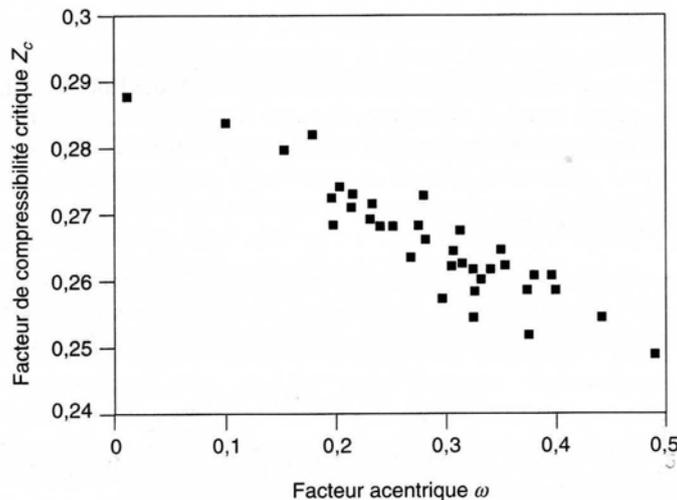


Figure (II.4) : Relation entre le facteur de compressibilité critique, Z_c , et le facteur acentrique « ω »

Normalement au point critique si la correction des états correspondants était vérifiée le facteur de compressibilité critique Z_c (à $T_r = 1$, et $P_r = 1$), serait le même pour tous les fluides, en fait il varie de 0,23 pour l'eau à 0,3 pour l'hydrogène. Cependant Z_c reste voisin de 0,27 pour la majorité des cas.

Il est de même de la tension de vapeur réduite P_s/P_c en fonction de T_r ; si les substances obéissent à la loi, nous aurons une droite, en fait la pente des droites varie même pour les hydrocarbures apolaires.

La manipulation la plus connue de l'antagonisme entre les forces de cohésion intermoléculaires, et les forces dues à l'énergie cinétique, est l'équilibre liquide vapeur. Pour les fluides simples c'est-à-dire des substances à molécules sphériques et de faible volume, les gaz rares, et le méthane. La tension de vapeur réduite de ces fluides est très voisine de 0,1, quand la température réduite est égale à 0,7.

Par contre, pour les composés apolaires de taille un peu plus grande ou présentant une forme allongée (hydrocarbures paraffiniques), des divergences importantes sont constatées. et sont fonction par exemple de la longueur de la chaîne comme le montre la figure (II.3)

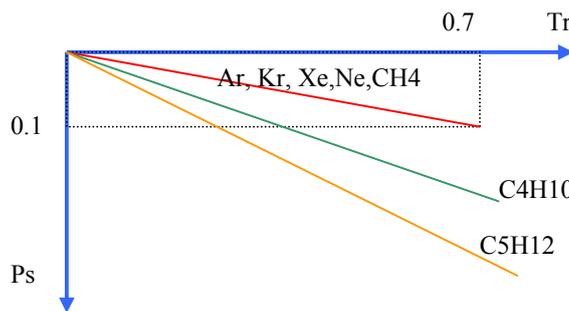


Figure II.3 Variation de la pression de saturation en fonction de la température réduite

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

L'idée d'utiliser, dans l'application de la loi des états correspondants, un troisième paramètre lié à la courbe de tension de vapeur n'est pas propre à Pitzer; Riedel (1954) avait proposé un paramètre appelé depuis « facteur de Riedel α » qui représente la pente de la courbe de pression de vapeur réduite au point critique.:

$$\alpha_c = (d \ln P_{vPR}) / (d \ln T_R)$$

Le calcul du paramètre de Riedel fait cependant appel à des valeurs peu disponibles, et cette suggestion n'a pas conduit à des développements importants.

Pour un fluide simple dont la molécule est sphérique comme un gaz rare :

$$\omega \cong 0, \quad Z_c \cong 0.290 \text{ et } \alpha_c \cong 5.80$$

A coté de la loi des états correspondants qui à contribué à l'établissement de corrélations pour l'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, un second concept dit de contribution de groupes est lui aussi à la base de plusieurs méthodes prédictives.

II.6. Méthodes de contribution de groupes :

II.6.1 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.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes proposés, d'établir de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour prédire les facteurs acentrique et le facteur de compressibilité critique des hydrocarbures purs.

La deuxième étape de notre travail a consisté en l'application de ces deux corrélations aux mélanges, quantitativement et qualitativement connus.

De même que nous avons appliqué ces corrélations aux fractions pétrolières, en faisant appel aux analyses d'identification, et en appliquant les règles d'additivité conventionnelles.

II.6.2. Elaboration de nouvelles méthodes de contribution de groupes

La démarche suivie pour l'élaboration des nouvelles méthodes de contribution de groupes est décrite ci-après.

1^{ère} Etape : Collecte des données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés 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 la base de donnée de Techniques de l'Ingénieur.

Cette opération a permis de recueillir les valeurs de propriétés étudiées sur des feuilles de calcul Excel pour des hydrocarbures de différentes structures chimiques: normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

2^{ème} Etape : Définition des groupements structuraux

A partir de la base de données établie, nous avons procédé au choix des groupements structuraux pour chaque famille d'hydrocarbures, susceptibles d'apporter leurs contributions aux différentes propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés.

Groupements structuraux	Caractéristiques
-CH ₃ -CH ₂ -	Normales paraffines
-CH< >C<	Paraffines ramifiées
=CH ₂ =CH- =C< =C=	Alcènes
≡CH ≡C-	Alcynes
-CH ₂ -	Naphtènes
=CH-	Aromatiques

De cette façon, nous faisons la distinction entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et un groupement présent dans un cycle, par exemple, la contribution est attribuée au groupement -CH₂- du n-pentane (n-paraffine) n'est pas la même que celle du -CH₂- dans cyclopentane (Naphtène). 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 naphtalènes.

3^{ème} Etape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements (tableau 1 et 2)

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 C₅H₁₂) et leurs groupements.
 - En premier lieu par les groupements structuraux A- et -B- qui sont respectivement CH₃- et -CH₂- , dont l'assemblage constitue une chaîne carbonique A-B-B-B-A [CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃]
 - En deuxième lieu par les groupements principaux d'interactions en prenant à chaque fois 3 carbones A-B-B-, -B-B-B- et -B-B-A, ce sont des termes d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements.
- 3- Classer par ordre décroissant le nombre des groupements principaux d'interactions par rapport aux nombres de molécule pour chaque famille.

L'exemple suivant explique la méthode sus citée.

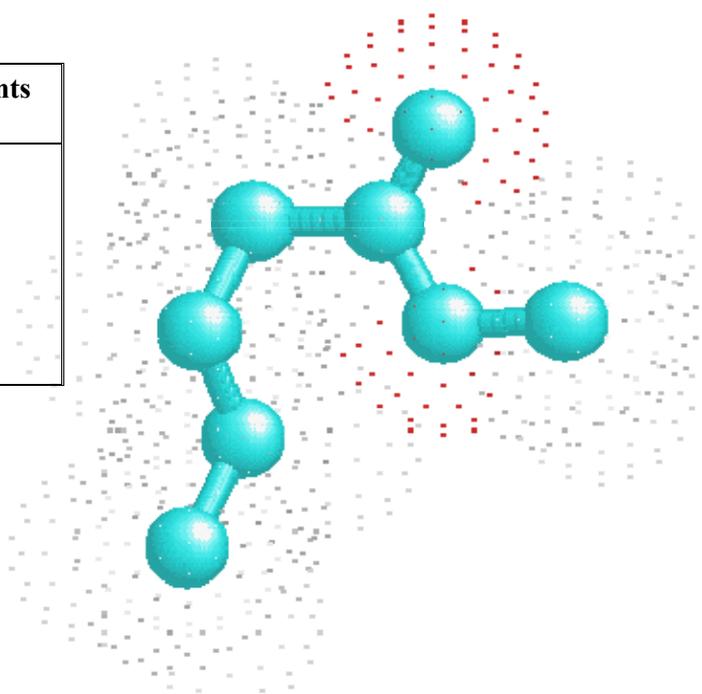
Exemple d'application :

Nous présenterons quelques exemples des termes principaux d'interactions pour les isoparaffines, les Oléfines, les Naphtènes (Cycloparaffines) et les Aromatiques.

1) Isoparaffines :

Le 3-Méthylheptane

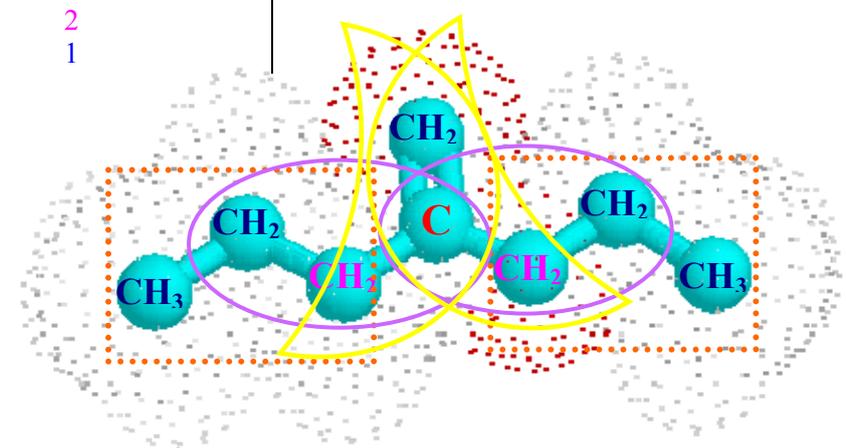
Types d'interactions entre groupements	Nombres de groupements d'interactions
- CH ₂ - CH ₂ -CH ₃	1
-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -	1
-CH ₂ -CH ₂ - CH-	1
-CH ₂ - CH-CH ₃	2
- CH- CH ₂ -CH ₃	1
-CH ₂ - CH-CH ₂	1



2) Oléfines :

Le 2- propylpentène

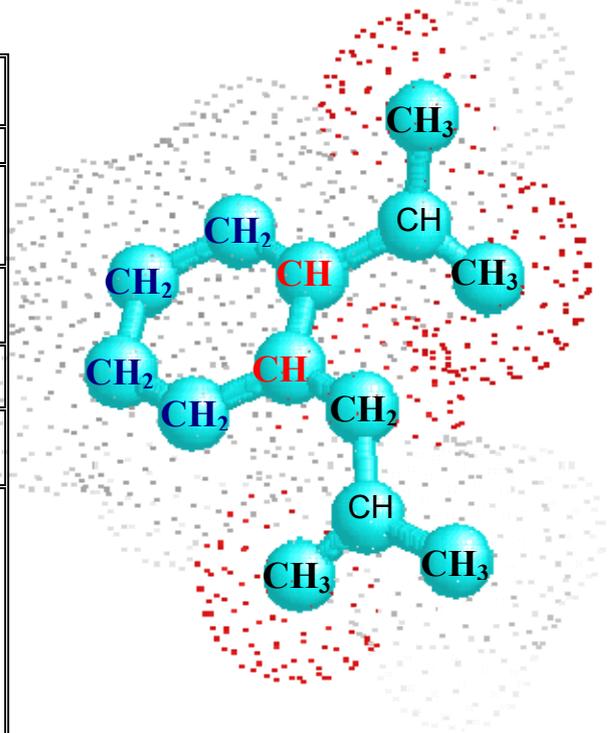
Types d'interactions entre groupements	Nombres de groupements d'interactions
-CH ₂ -C=CH ₂	2
CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ -	2
CH ₂ -CH ₂ - C=	2
-CH ₂ -C- CH ₂ -	1



3) Naphtènes (Cycloparaffines)

Le meta-isobutyl-propylcyclohexane

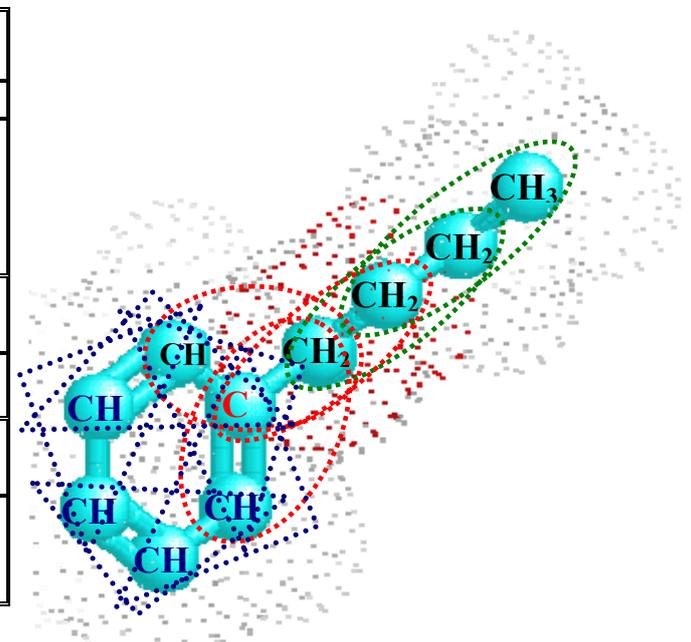
Types d'interactions entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
CYCLES	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2
-CH ₂ -CH ₂ -CH-	2
-CH ₂ -CH-CH-	3
Ramifications	
CH ₃ -CH-CH ₂ -	2
-CH ₃ -CH-CH ₃ -	2
Cycles ramifications	
CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} -	1
CH _r -CH _{2r} -CH _c -	1
CH _{3r} -CH _r -CH _c -	1
CH _r -CH _c -CH _{2c} -	2
CH _r -CH _c -CH _c -	1
CH _{2r} -CH _c -CH _c -	1



4) Aromatiques :

Le n-butylbenzene

Types d'interactions entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
CYCLES	
=CH-CH=CH-	3
=CH-CH=C-	1
-CH=CH-C=	1
-CH=C-CH=	1
Ramifications	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1
Cycles ramifications	
-CH _{2r} -C-CH=	1
-CH _{2r} -C=CH-	1
-CH _{2r} -CH _{2r} -C=	1



Pour les Naphtènes et les aromatiques, on partage la molécule en 3 parties Cycles, Ramifications et Cycles ramifications, en suite, en démembrés les types d'interactions entre groupements pour chaque partie indépendamment comme il est schématiser sur la figure ci dessus.

Tableau (1) : Les différents groupements principaux d'interactions des n-paraffines, iso-paraffines, alcènes et alcynes.

Groupements principaux d'interactions			
n-paraffines	Iso-paraffines	Alcènes	Alcynes
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH-CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -C≡
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -
CH ₃ ...CH ₃	CH ₃ -CH-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH=	CH≡C-CH ₂ -
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	CH ₃ -C-CH ₂ -	-C≡C-CH ₂ -
	CH ₃ -C-CH ₃	CH ₃ -C=CH ₂	CH ₃ -CH-CH ₃
	CH ₃ -C-CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -C=	CH ₃ -CH ₂ -C≡
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	-CH ₂ -C=CH ₂	-C≡C-CH ₃
	CH ₃ -CH ₂ -CH-	-CH ₂ -CH=CH-	CH ₃ -CH-CH ₂ -
	CH ₃ -CH ₂ -C-	CH ₃ -CH=CH-	CH ₃ -CH-C≡
	CH ₃ -CH-CH-	CH ₃ -CH-CH ₃	-C≡C-CH-
	CH ₃ -C-CH-	CH ₃ -C=CH-	CH ₃ -C-CH ₃
	-CH ₂ -C-CH ₂ -		-CH-CH ₂ -C≡
	CH ₃ -CH-C-		CH ₃ -C-CH ₂ -
	-CH-CH ₂ -C-		-CH ₂ -CH ₂ -CH-
	-CH-CH-C-		

Tableau (2) : Les différents groupements principaux d'interactions des naphtés et des aromatiques

		Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
Groupements principaux d'interactions	Naphtés	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH- -CH ₂ -CH-CH ₂ - -CH ₂ -CH-CH- -CH-CH-CH- -CH ₂ -CH ₂ -C- -CH ₂ -C-CH ₂ - -CH ₂ -C-CH- -CH-CH ₂ -CH- -C-CH ₂ -CH-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ r-CH _c -CH _{2c} - CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} - CH ₃ r-CH _c -CH _c - -CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c - CH ₃ r-CH _{2r} -CH _c - CH ₃ r-C _c -CH _{2c} - CH ₃ r-C _c -CH ₃ r-
	Aromatiques	=CH-CH=CH- =CH-CH=C- -CH=CH-C= -CH=C-CH= -C=CH-C= -C=C-CH= =C-C=CH- =C-C=C-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ r-C-CH= -CH ₂ r-C=CH- -CH ₂ r-CH _{2r} -C= CH ₃ r-C=CH- CH ₃ r-C-CH= CH ₃ r-CHr-C= -CHr-C-C=

Avec : **r** : ramification **c** : cycle.

4^{ème} 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 la propriété « θ » 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 suivante:

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

« F » est une fonction mathématique qui peut prendre différentes formes telles que présentées dans le tableau (3). Les paramètres a, b, c, d, m, n et p, sont des constantes qu'on évalue par la régression multilinéaire en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg (logiciel Sigma-Plot).

Eq.	F (θ)
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	$(Teb/\theta) = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j) + c \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^m + d \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)^n$

Tableau (3) : Les différentes formes de l'équation F (θ)

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de

groupes avec interactions permettent de tester différentes fonctions mathématiques pour sélectionner ensuite l'équation qui fournit l'écart le plus faible par rapport aux données des tables prises comme référence.

A 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 absolus moyens AAD (%) enregistrés par rapport aux valeurs de la base de données.

5^{ème} Etape : Sélection des nouvelles corrélations

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

6^{ème} Etape : Comparaison des corrélations établies avec d'autres méthodes de contribution de groupes

L'étude de la fiabilité des corrélations proposées a été menée en procédant à une comparaison entre les corrélations proposées 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 six familles d'hydrocarbures étudiées.

CHAPITRE III

Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction du facteur acentrique « ω », et le facteur de compressibilité critique « Z_c ».

- Sélection de la meilleure corrélation.
- Paramètre de la corrélation.
- Comparaison des corrélations établies avec des corrélations recommandées dans la littérature.
- Exemples d'application.

Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour les hydrocarbures purs

En adoptant la démarche décrite précédemment, nous avons procédé à l'établissement de deux corrélations de contribution de groupes avec interactions CGAI pour estimer le facteur acentrique (ω) ainsi que le facteur de compressibilité critique (Z_c), des corps purs.

Les déviations absolues moyennes ainsi que les erreurs absolues moyennes obtenues pour les 20 équations appliquées aux six familles d'hydrocarbure sont présentés dans les tableaux (A1) et (B1).

III.1. Facteur acentrique ω :

Familles	N-paraffines	I-paraffines	Oléfines	Alcyne	Naphtènes	Aromatiques	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₉₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₂	
Nbr Points	46	135	46	17	51	47	342
Eq.1	12,0	2,4	7,4	3,3	9,1	4,4	5,7
Eq.2	3,1	2,4	7,8	1,4	13,6	5,3	5,2
Eq.3	3,5	2,4	9,0	1,3	5,9	5,2	4,3
Eq.4	4,3	2,5	7,8	3,0	6,8	4,6	4,4
Eq.5	14,8	2,8	7,9	6,9	10,3	5,5	6,8
Eq.6	12,0	2,4	7,4	3,3	6,4	5,3	5,4
Eq.7	3,1	2,5	7,2	1,4	5,4	5,2	3,9
Eq.8	3,5	2,4	9,2	1,3	5,5	5,2	4,2
Eq.9	4,3	2,5	8,5	2,7	6,1	5,0	4,4
Eq.10	14,7	2,8	9,5	6,9	6,9	6,2	6,6
Eq.11	3,4	2,4	7,3	1,0	5,3	5,0	4,0
Eq.12	2,7	2,4	7,1	1,4	4,8	4,8	3,7
Eq.13	3,4	2,6	7,1	0,9	5,8	5,1	4,0
Eq.14	3,6	2,4	6,5	0,8	6,2	4,6	3,8
Eq.15	3,8	2,6	7,8	1,2	7,1	4,9	4,4
Eq.16	3,4	2,4	7,5	1,3	5,2	5,1	4,0
Eq.17	3,1	2,5	7,4	1,4	5,5	4,7	4,0
Eq.18	3,2	2,4	7,6	0,9	5,4	5,2	4,0
Eq.19	3,9	2,5	8,4	0,3	6,5	5,1	4,3
Eq.20	4,2	3,5	7,8	0,9	6,7	6,3	4,9
Max	14,8	3,5	9,5	6,9	13,6	6,3	6,8
Min	2,7	2,4	6,5	0,3	5,4	4,6	3,7

Tableau (A1): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par les équations dans le cas du facteur acentrique « ω ».

III.1.1. Sélection de la meilleure corrélation :

Les résultats du tableau (A.1), montre que les déviations enregistrées par les différentes équations testées par rapport aux données des tables de références, restent inférieure à 5% à l'exception des équations 1, 2, 5 et 10, ce qui signifie que les écarts obtenus sont relativement faible. En dépit de cela, nous avons sélectionné l'équation (12) comme étant la corrélation la plus

adaptée pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures purs car elle donne de faibles écarts pour la majorité des familles chimiques étudiée.

La comparaison de l'allure générale de l'équation (12) et les données tirées des tables pour les différentes familles chimiques, pour le facteur acentrique sont représentées sur les graphes (III.A.1).

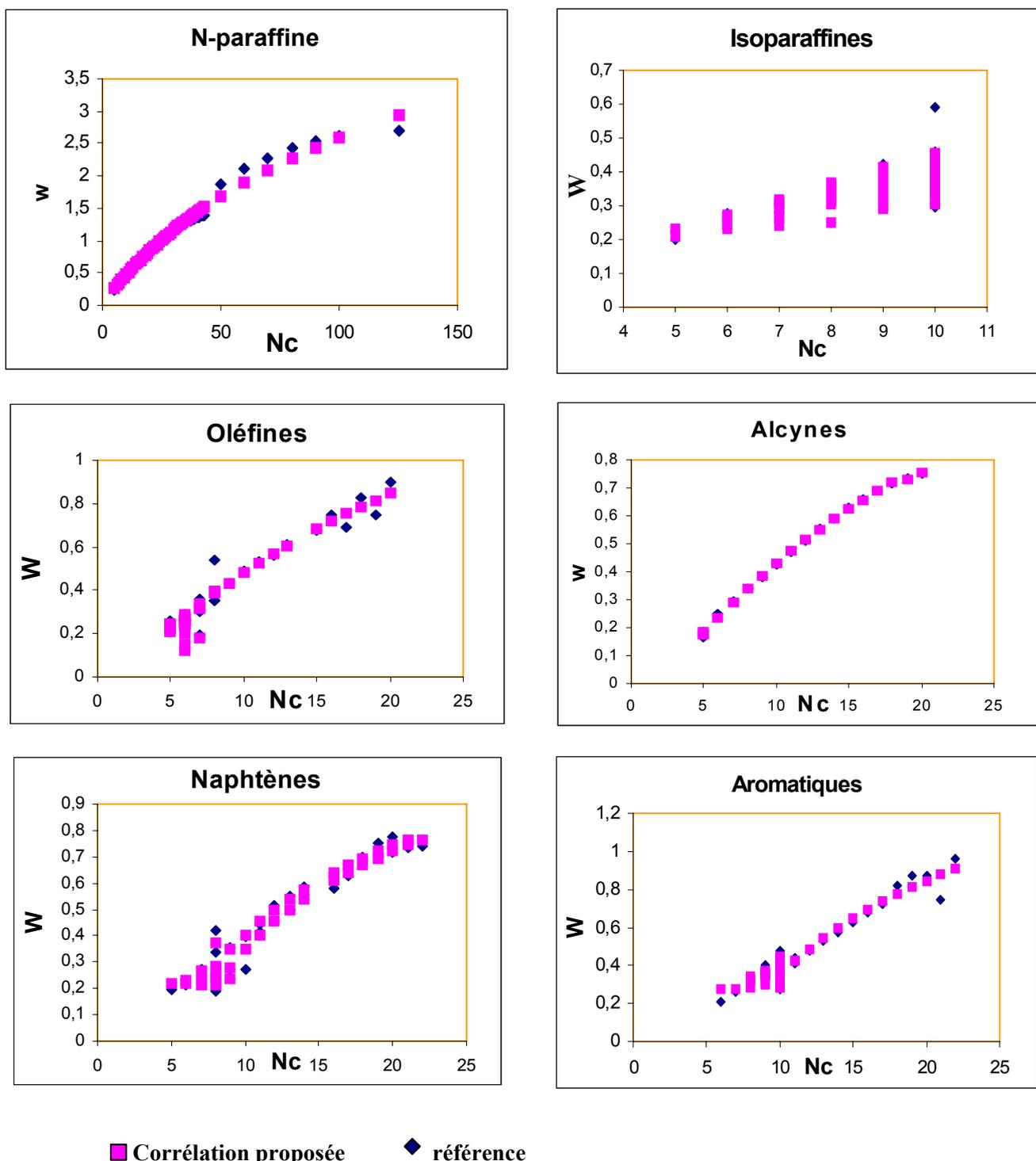


Figure III.A.1 : Comparaison entre la méthode établie « équation 12 » et les données de tables « référence » des familles chimiques pour le facteur acentrique « ω ».

L'équation (12) suivante donne un écart moyen de (3.7 %), elle est de la forme:

Les valeurs des paramètres de la corrélation sont consignées dans le tableau (III.A.2).

III.1.3. Comparaison des corrélations établies par la méthode de CGAI avec des corrélations recommandées dans la littérature :

Pour étudier la fiabilité de la corrélation de contribution de groupes élaborée, nous avons procédé à une comparaison des écarts enregistrés par notre corrélation par rapport aux tables avec ceux données par d'autres corrélations recommandées dans la littérature, voir tableau (A.3).

Familles	n-paraffines	I-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₉₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₂	-
N ^{br} points	46	135	46	17	51	47	342
Méthode de CGAI	2.7	2.4	7.1	1.4	4.8	4.8	3.71
Lee -Kesler	6.17	1.91	4.59	14.77	5.52	3.99	4.30
Edmister	2.97	1.81	5.11	12.86	4.95	3.47	3.65

Tableau (A3): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature pour le facteur acentrique « ω ».

Interprétation des résultats :

A l'exception de la corrélation de Edmister qui donne relativement la plus faible déviation moyenne 3,65% ; la corrélation de Lee Kesler et la corrélation de Adamou, on enregistré des écarts moyens plus élevés comparativement à notre corrélation, celle-ci à donnée en effet, de faible écart pour les n-paraffines et les Naphtènes.

Pour les autres familles la corrélation d'Edmister s'est avérée plus performante.

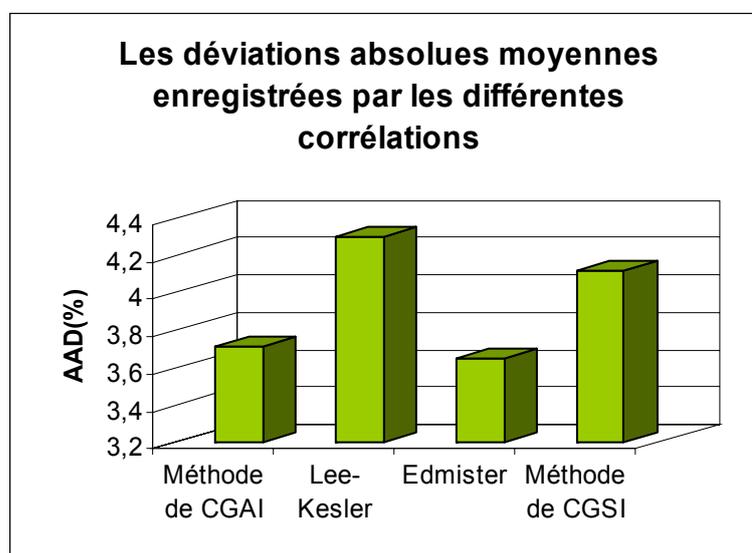


Figure (A3) : représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) du facteur acentrique « ω » pour les hydrocarbures purs.

Exemple d'application :

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 2,2,4,4 tétraméthylpentane C₉H₂₀ (1) et Octylcyclohexane C₁₄H₂₈ (2) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le tableau (A4).

			(1)	(2)
Groupements structuraux		-CH ₃	6	1
		-CH ₂ -	1	12
		-CH<	0	1
		>C<	2	0
Groupements Principaux d'interactions d'isoparaffine		CH ₃ -C-CH ₃	6	-
		CH ₃ -C-CH ₂ -	6	-
		>C-CH ₂ -C<	1	-
Groupements principaux d'interactions de naphène	C	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	3
		-CH ₂ -CH ₂ -CH-	-	2
		-CH ₂ -CH-CH ₂ -	-	1
	R	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	5
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-	1
	C.R	-CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} -	-	2
-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c -		-	1	

Tableau (A4) : Les groupements structuraux et d'interactions des deux hydrocarbures

C : Cycle R : Ramification CR : Cycle-ramification.

La corrélation établie est sous la forme :

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

En prenant, à titre d'exemple, le facteur acentrique de l'Octylcyclohexane :

$$\sum n_i \Delta \theta_i = n_{(-CH_3)} \Delta(-CH_3) + n_{(-CH_2-)} \Delta(-CH_2-) + n_{(-CH<)} \Delta(-CH<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & n_{(-CH_2-CH_2-CH_2-)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) + n_{(-CH_2-CH_2-CH-)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH-) \\ & + n_{(-CH_2-CH-CH_2-)} \Delta(-CH_2-CH-CH_2-) + n_{(-CH_2-CH_2-CH_2-)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) \\ & + n_{(-CH_2-CH_2-CH_3)} \Delta(-CH_2-CH_2-CH_3) + n_{(-CH_{2r}-CH_c-CH_{2c}-)} \Delta(-CH_{2r}-CH_c-CH_{2c}-) \\ & + n_{(-CH_{2r}-CH_{2r}-CH_c-)} \Delta(-CH_{2r}-CH_{2r}-CH_c-) \end{aligned}$$

A partir du tableau (A4) nous avons :

$$\sum n_i \Delta \theta_i = 1 \Delta(-CH_3) + 12 \Delta(-CH_2-) + 1 \Delta(-CH<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & 3 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) + 2 \Delta(-CH_2-CH_2-CH-) + 1 \Delta(-CH_2-CH-CH_2-) + 5 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_2-) \\ & + 1 \Delta(-CH_2-CH_2-CH_3) + 2 \Delta(-CH_{2r}-CH_c-CH_{2c}-) + 1 \Delta(-CH_{2r}-CH_{2r}-CH_c-) \end{aligned}$$

En suite, nous remplaçons les contribution des différents groupements et les paramètres (a, b, c et m) dans la corrélation établie pour les Naphènes).

Dans le tableau (A.5) les résultats de « ω » obtenus sont comparés aux valeurs des tables ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

		(1)	(2)
Propriété	Table (Technique de l'ingénieur 2003)	0.305	0.538
	« ω » calculé par l'équation (12) .	0.300	0.5386
	Déviations absolues (%)	1.52	0.11
	« ω » calculé par Edmister	0.313	0.538
	Déviations absolues (%)	0.269	0.17
	« ω » calculé par Lee-Kesler	0.310	0.555
	Déviations absolues (%)	1.816	3.286

Tableau (A.5): Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures

III.2. Facteur de compressibilité critique Z_c :

Familles	N-paraffines	I-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatique	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₉₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₂	
Nbr Points	46	135	47	17	53	47	345
Eq.1	3,4	1,6	1,2	1,3	7,9	1,2	2,7
Eq.2	3,3	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2	1,6
Eq.3	3,4	1,4	1,3	0,9	1,3	1,3	1,6
Eq.4	4,5	2,0	1,3	2,1	1,4	1,2	2,0
Eq.5	8,8	1,8	1,4	1,6	3,5	1,4	2,9
Eq.6	3,4	1,6	1,3	1,3	1,5	1,2	1,7
Eq.7	3,3	1,4	1,3	1,3	1,5	1,3	1,6
Eq.8	3,4	1,4	1,3	0,9	1,4	1,2	1,6
Eq.9	4,5	2,0	1,5	2,1	1,3	1,2	2,0
Eq.10	8,8	1,7	1,5	1,6	1,8	1,4	2,6
Eq.11	3,3	1,4	1,3	0,7	1,5	1,2	1,6
Eq.12	1,6	1,3	1,3	0,6	1,3	1,2	1,3
Eq.13	3,1	1,4	1,3	0,8	1,4	1,3	1,6
Eq.14	2,4	1,4	1,3	0,6	1,4	1,3	1,5
Eq.15	1,8	1,6	1,3	1,4	1,4	1,3	1,5
Eq.16	3,4	1,6	1,3	0,8	1,4	1,3	1,7
Eq.17	1,2	1,4	1,4	0,8	1,4	1,3	1,4
Eq.18	1,2	2,5	1,4	0,8	1,4	1,3	1,8
Eq.19	2,0	1,5	1,4	0,7	1,4	1,3	1,5
Eq.20	1,8	1,6	1,5	1,3	1,4	1,4	1,5
Max	8,8	2,5	1,5	2,1	7,9	1,9	2,9
Min	1,2	1,3	1,2	0,6	1,3	1,2	1,3

Tableau (B1): AAD (%) enregistrées dans le cas du facteur de compressibilité critique Z_c .

III.2.1. Sélection de la meilleure corrélation :

Dans le cas du facteur de compressibilité critiques « Z_c », les résultats du tableau (B1) , montrent qu'on général les écarts enregistrés par les différentes équations sont satisfaisantes (< 2%).

Cependant nous avons sélectionné l'équation (12) comme étant la corrélation la plus appropriée pour estimer le facteur de compressibilité critique des corps purs.

Les graphiques de la figure (III.A.1) représentent la comparaison entre la corrélation établie et les données tirées de tables pour les familles chimiques.

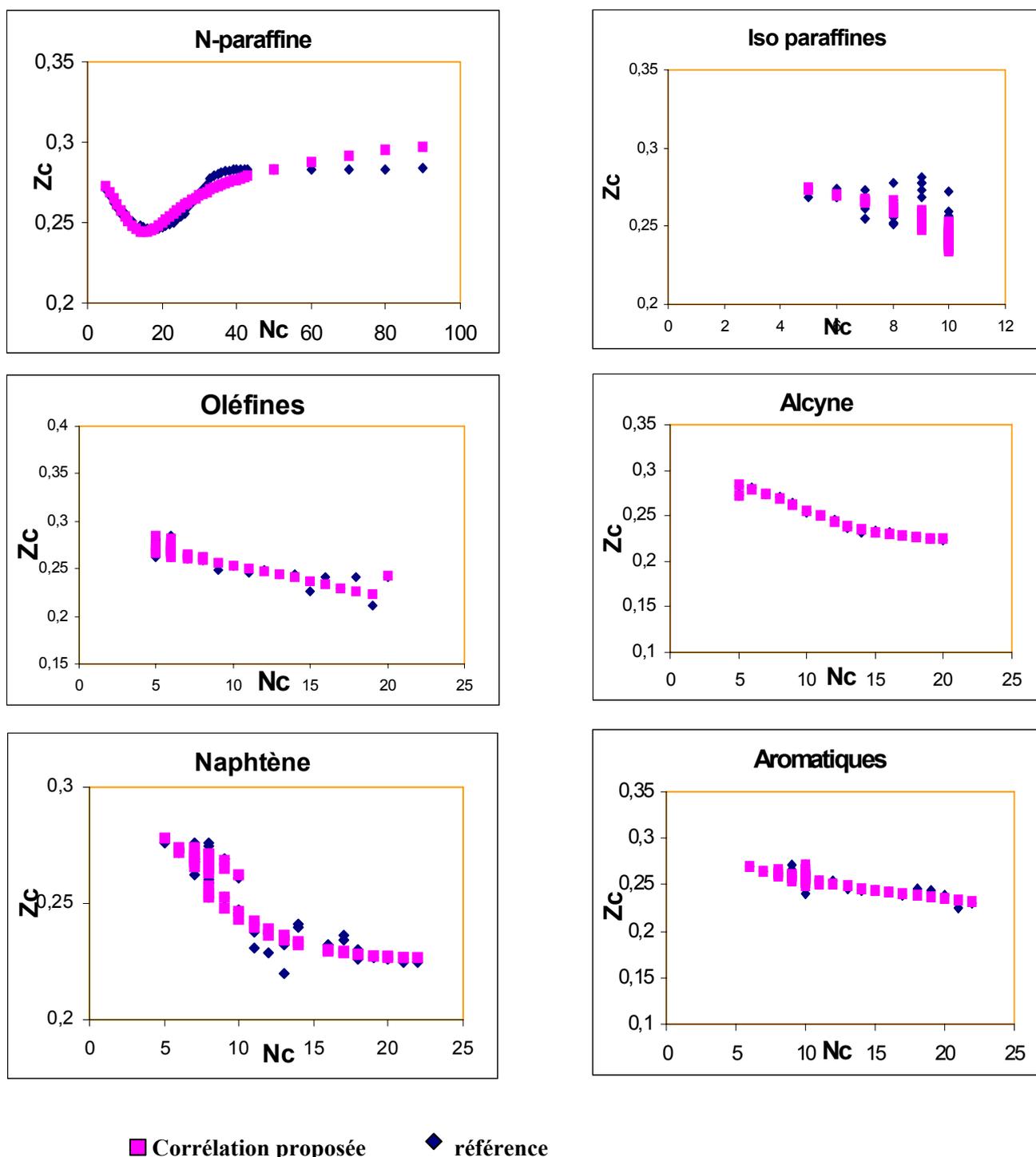


Figure III.B.1 : Comparaison entre la méthode établie « équation 12 » et les données de tables « référence » des familles chimiques pour le facteur de compressibilité critique « Z_c »

L'équation (12) suivante donne un écart moyen de 1,30%, elle est de la forme :

$$\text{Exp}(Z_c / P) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$$

Les valeurs des paramètres de la corrélation sont consignées dans le tableau (III.B.2).

III.2.3. Comparaison des corrélations établies par la méthode de CGAI avec des corrélations recommandées dans la littérature :

La comparaison des résultats obtenus par l'application de la nouvelle corrélation de contribution de groupes avec ceux obtenus par d'autres corrélations recommandées dans la littérature sont représentés dans le tableau (B3) suivants :

Familles	n-paraffines	I-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatique	AAD(%)
Intervalle	C ₅ -C ₉₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₂	-
N ^{br} points	46	135	47	17	53	47	345
Méthode de CGAI	1.6	1.3	1.3	0.6	1.3	1.2	1.30
Lee -Kesler	24	5.11	2.3	2.24	2.73	2.53	6.38
Edmister	21.38	5.13	2.28	2.91	3.07	2.32	6.09
Chitour et al	17.77	3.88	-	-	-	-	-

Tableau (B3): Déviations absolues moyennes AAD (%) enregistrées par la corrélation (12) sélectionnée et d'autres méthodes de la littérature pour Z_c.

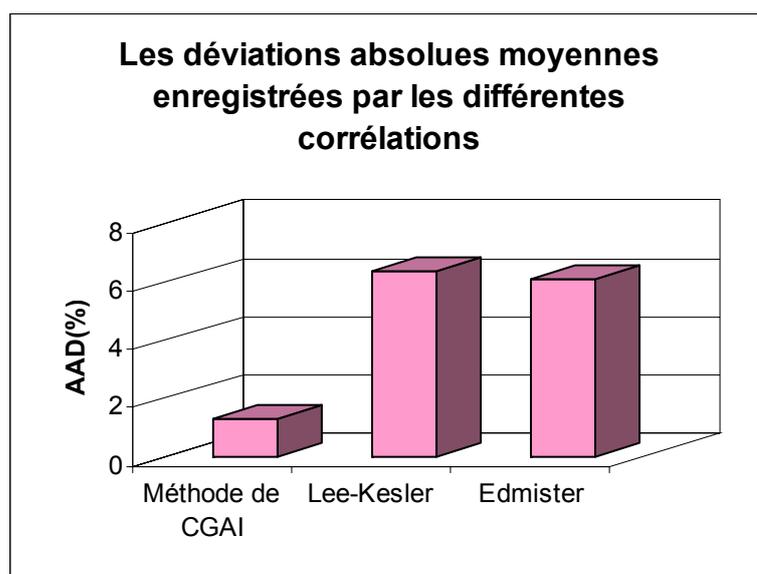


Figure (B3): Représentation graphique des déviations absolues moyennes AAD (%) du facteur de compressibilité critique « Z_c » pour les hydrocarbures purs.

Cette comparaison nous a amené à confirmer que la corrélation proposée est la plus adaptée pour l'estimation du facteur de compressibilité critique Z_c des corps purs.

Exemple d'application :

Nous proposons de présenter ci-après des exemples de calcul des propriétés du 2,2,4,4-Tétraméthylpentane C₉H₂₀ (1) et Decylcyclohexane C₁₆H₃₂ (2) dont les groupements structuraux et d'interactions sont présentés dans le tableau (B4).

		(1)	(2)	
Groupements structuraux	-CH ₃	6	1	
	-CH ₂ -	1	14	
	-CH<	0	1	
	>C<	2	0	
Groupements Principaux d'interactions d'isoparaffine	CH ₃ -C-CH ₃	6	-	
	CH ₃ -C-CH ₂ -	6	-	
	>C-CH ₂ -C<	1	-	
Groupements principaux d'interactions de naphène	C	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	3
		-CH ₂ -CH ₂ -CH-	-	2
		-CH ₂ -CH-CH ₂ -	-	1
	R	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-	7
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-	1
	CR	-CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} -	-	2
-CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c -		-	1	

Tableau (B4) : Les groupements structuraux et d'interactions des deux hydrocarbures

C : Cycle R : Ramification CR : Cycle-ramification.

La corrélation établie est sous la forme :

$$\text{Exp}(Zc / P) = a + b \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right) + c \times \left(\sum n_i \Delta \theta_i + \sum n_j \Delta \theta_j \right)^m$$

En prenant, à titre d'exemple, le facteur de compressibilité critique du Decylcyclohexane :

$$\sum n_i \Delta \theta_i = n_{(-\text{CH}_3)} \Delta(-\text{CH}_3) + n_{(-\text{CH}_2-)} \Delta(-\text{CH}_2-) + n_{(-\text{CH}<)} \Delta(-\text{CH}<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & n_{(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)} \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) + n_{(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-)} \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-) \\ & + n_{(-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-)} \Delta(-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-) + n_{(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)} \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) \\ & + n_{(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)} \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3) + n_{(-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-\text{CH}_{2c}-)} \Delta(-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-\text{CH}_{2c}-) \\ & + n_{(-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-)} \Delta(-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-) \end{aligned}$$

A partir du tableau (B4) nous avons :

$$\sum n_i \Delta \theta_i = 1 \Delta(-\text{CH}_3) + 14 \Delta(-\text{CH}_2-) + 1 \Delta(-\text{CH}<)$$

$$\begin{aligned} \sum n_j \Delta \theta_j = & 3 \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) + 2 \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-) + 1 \Delta(-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-) + 7 \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) \\ & + 1 \Delta(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3) + 2 \Delta(-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-\text{CH}_{2c}-) + 1 \Delta(-\text{CH}_{2r}-\text{CH}_{2r}-\overset{\text{I}}{\text{CH}}_c-) \end{aligned}$$

En suite, nous remplaçons les contribution des différents groupements et les paramètres (a, b, c et m) dans la corrélation établie pour les Naphtènes).

Dans le tableau (A5) les résultats de « Z_c » obtenus sont comparés aux valeurs des tables ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature.

		(1)	(2)
Propriété Z_c	Table (Technique de l'ingénieur 2003)	0,269	0,232
	« Z_c » calculé par l'équation (12)	0,258	0,230
	Déviations absolue (%)	3,94	0,66
	« Z_c » calculé par Edmister	0.265	0.238
	Déviations absolue (%)	1.152	2.94
	« Z_c » calculé par Lee Kesler	0.266	0.236
	Déviations absolue (%)	1.056	1.909

Tableau (A5): Les déviations enregistrées par les deux hydrocarbures

CONCLUSION :

Nous avons établi dans une première étape, deux corrélations de contributions de groupes avec interactions permettant la prédiction de deux propriétés physique des corps purs à savoir : le facteur acentrique (ω) et Le facteur de compressibilité critique (Z_c) à température constante.

Nous avons procédé, pour chacune des propriétés, à une comparaison avec d'autres corrélations recommandées dans la littérature, afin de confirmer la fiabilité de chacune d'elles dans le cas des corps purs. Le premier objectif étant réalisé, nous nous sommes intéressé en second lieu, à l'application de ces corrélations, aux mélanges de compositions connues ainsi qu'aux fractions pétrolières.

Paramètres	Paraffines
p	0,01650651
a	-75898975,32
b	68796383,5
c	9899868,045
m	-8,504153443
Groupements structuraux	
-CH3	-0,003694042
-CH2-	0,721446142
Groupements principaux d'interactions	
CH3-CH2-CH2	-0,003694042
CH2-CH2-CH2	-0,707309572
CH3-CH3	-0,564639798

Paramètres	Alcynes
p	0,01559529
a	1762110,57
b	32051,3021
c	0,01979465
m	5,07739605
Groupements structuraux	
-CH3	-13,0271445
-CH2-	-6,36496378
≡CH	30,0077082
≡C-	-14,030525
Groupements principaux d'interactions	
CH2-CH2-C≡	30,0077082
CH3-CH2-CH2	29,0123173
CH≡C-CH2	29,0123173
CH2-CH2-CH2	1,07986475
C≡C-CH2	42,0830419
CH3-CH2-C≡	42,0830419
C≡C-CH3	42,0830419

Paramètres	Isoparaffines
p	0,010686489
a	377958,7247
b	2638472,088
c	6578,628925
m	1,831879608
Groupements structuraux	
-CH3	6527,296501
-CH2-	-1375,069626
-CH<	-9683,58842
>C<	-16517,38097
Groupements principaux d'interactions	
CH3-CH-CH2	80,50428837
CH3-CH-CH3	79,51740755
CH3-CH2-CH2	-306,8107711
CH3-CH2-CH	-104,2686333
CH3-C-CH3	-49,41471601
CH2-CH2-CH	41,8511624
CH3-C-CH2	-134,1151732
CH2-CH-CH2	-16,80187826
CH3-CH-CH	73,13363772
CH2-CH2-CH2	54,55152178
CH2-CH-CH	-15,06908029
CH3-C-CH	-161,3126802
CH3-CH2-C	-250,8467492
CH3-CH-C	40,36480075
CH2-CH2-C	-168,4310214
CH2-C-CH2	-102,2983681

Les paramètres de chaque famille d'hydrocarbures purs ΔZ_c , de la corrélation de la contribution de group (12), avec interaction), sont donnée par les tableaux (B2) suivants :

Tableau (B2) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour le facteur de compressibilité critique « Z_c ».

+Paramètres	Oléfines
p	0,02261583
a	2,42251991
b	-0,62026416
c	-2,43515258
m	-5,9831639
Groupements structuraux	
-CH3	6,35491845
-CH2-	4,41436246
-CH<	0,90864845
>C<	0,10659261
=CH2	-0,09391122
=CH-	0,59873974
=C<	-0,0180589
Groupements principaux d'interactions	
CH3-CH2-CH2	-0,40860214
CH2-CH2-CH=	-0,79734354
CH2-CH2-CH2	0,04459166
CH2-CH=CH2	-0,30973135
CH2-CH=CH	0,27370891
CH3-CH=CH-	-0,24157433
CH3-CH2-CH=	0,46398867
CH3-CH-CH3	-0,35506841
CH3-C-CH3-	-0,1509652
CH3-C=CH-	0,19934849
CH3-C=CH2-	0,42441983
Cis	0,50117656
Trans	-0,75317379

Paramètres	Naphtènes
p	0,07949615
a	-26,440247
b	1,51636022
c	47,5356545
m	-0,16731411
Groupements structuraux	
-CH3	7,03864836
CH2	0,23915517
CH	9,87538171
C	-6,15394551
Groupements principaux d'interactions	
CH2-CH2-CH2	-0,18527006
CH2-CH2-CH	-5,50263572
CH2-CH-CH2	-6,13388114
CH2-CH-CH	-11,6638428
CH-CH-CH	0
CH2-CH2-C	-2,4359515
CH2-C-CH2	-3,21482607
CH2-C-CH	-0,28842909
CH2-CH-C	-0,28842909
CH-CH2-CH	-11,2568942
C-CH2-CH	9,78899318
C-CH2-C	0
CH3-CH2-CH2	-0,06484272
CH3-CH-CH3	0,0433648
Cis	17,670859
Trans	0,30925116

Paramètres	Aromatiques
p	0,30842061
a	-1,48610525
b	0,67539268
c	26,0062248
m	-2,45929445
Groupements structuraux	
-CH3	0,86825455
-CH2-	0,02588731
-CH<	-0,72604091
>C<	-1,50190807
=CH-	0,96275909
=C<	-0,10173772
Groupements principaux d'interactions	
CH-CH=CH-	-0,12846655
CH-CH=C-	-0,23731861
CH=CH-C=	-0,00040771
CH=C-CH=	-0,23868527
C=CH-C=	-0,08650384
C=C-CH=	-0,20687351
C-C=CH-	-0,01416011
C-C=C-	-0,01279317
CH2R-C-CH=	0,07159148
CH2R-C=CH-	0,08488436
CH3-C=CH-	0,15955371
CH3-C-CH=	0,0447641
CH3-CH2-CH2	-0,98213614
CH2R-CH2R-C=	-0,98213614

Tableau (B2) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour Le facteur de compressibilité critique « **Zc** »

Paramètres	n-Paraffines
p	0,42804958
a	1,8048541
b	4,50359161
c	1,58343324
m	3,1933644
Groupements structuraux	
-CH3	-1,16589381
-CH2-	3,36749129
Groupements principaux d'interactions	
CH3-CH2-CH2	-1,16589381
CH2-CH2-CH2	-3,30701391
CH3-CH3	-2,13084576

Paramètres	Alcynes
p	0,90904819
a	-0,23319866
b	1,01396571
c	-0,49378911
m	1,10544296
Groupements structuraux	
-CH3	5,50565492
-CH2-	0,34588477
≡CH	-0,88397854
≡C-	-0,49424473
Groupements Principaux d'Interaction	
CH2-CH2-C≡	0,11602109
CH3-CH2-CH2	-0,88397854
CH≡C-CH2	-0,88397854
CH2-CH2-CH2	-0,14223209
C≡C-CH2	-2,38800556
CH3-CH2-C≡	-2,38800556
C≡C-CH3	-2,38800556

Paramètres	Iso paraffines
p	0,155301399
a	2055,103445
b	39,00742511
c	-642,7752459
m	0,467238321
Groupements structuraux	
-CH3	22,20644811
-CH2-	1,353147688
-CH<	-20,38028792
>C<	-42,47669078
Groupements Principaux d'Interaction	
CH3-CH-CH2	0,096920911
CH3-CH-CH3	-0,055517362
CH3-CH2-CH2	-0,117149705
CH3-C-CH3	0,027094232
CH3-CH2-CH	0,035073188
CH2-CH2-CH	0,022904289
CH3-C-CH2	0,01392458
CH2-CH-CH2	-0,08435663
CH3-CH-CH	0,06119245
CH2-CH2-CH2	0,0684709
CH2-CH-CH	-0,143721438
CH3-C-CH	-0,054765607
CH3-CH2-C	-0,068465283
CH3-CH-C	0,031940496
CH2-CH2-C	0,039151005
CH2-C-CH2	-0,122251027

Les paramètres de chaque famille d'hydrocarbures purs $\Delta \omega$, de la corrélation de la contribution de group (12), avec interaction, sont donnée par les tableaux (A2) suivants :

Tableau (A2) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour Le facteur acentrique « ω » .

Paramètres	Oléfines
p	0,25972853
a	2,33484988
b	-2,1341474
c	2,16960253
m	2,6878493
Groupements structuraux	
-CH3	0,70014077
-CH2-	0,08384855
-CH<	-0,49445777
>C<	-1,37178878
=CH2	0,26776121
=CH-	-0,16778193
=C<	-0,80730585
Groupements Principaux d'Interaction	
CH3-CH2-CH2	-0,06882845
CH2-CH2-CH=	0,0794319
CH2-CH2-CH2	0,02175463
CH2-CH=CH2	0,07084893
CH2-CH=CH	-0,02814456
CH3-CH=CH-	-0,03337282
CH3-CH2-CH=	0,0135615
CH3-CH-CH3	-0,01457339
CH3-C-CH3-	-0,02462514
CH3-C=CH-	-0,06995008
CH3-C=CH2-	0,09640238
Cis	-0,09616899
Trans	-0,10002158

Paramètres	Naphtènes
p	0,38650015
a	-0,32689875
b	0,50487862
c	1,6858346
m	-0,03680776
Groupements structuraux	
-CH3	0,17357013
CH2	0,80746516
CH	-0,09541427
C	-0,40921149
Groupements Principaux d'Interaction	
CH2-CH2-CH2	-0,80687707
CH2-CH2-CH	-0,22598365
CH2-CH-CH2	-0,37242542
CH2-CH-CH	-0,55078038
CH-CH-CH	0
CH2-CH2-C	-0,49179475
CH2-C-CH2	-0,57001575
CH2-C-CH	0,10533014
CH2-CH-C	0,10533014
CH-CH2-CH	-1,16358395
C-CH2-CH	-0,09857486
C-CH2-C	0
CH3-CH2-CH2	-0,24876776
CH3-CH-CH3	-0,53367357
Cis	-0,2181262
Trans	0,8955729

Paramètres	Aromatiques
p	0,49735383
a	-1,40873445
b	0,63616308
c	23,3235418
m	-2,56730754
Groupements structuraux	
-CH3	0,85827715
-CH2-	0,59221127
-CH<	0,28941574
>C<	0,0329261
=CH-	0,59521066
=C<	-0,17487902
Groupements Principaux d'Interaction	
CH-CH=CH-	-0,18190736
CH-CH=C-	-0,54710772
CH=CH-C=	0,01664753
CH=C-CH=	-0,55916059
C=CH-C=	-0,60611519
C=C-CH=	0,23595514
C-C=CH-	-0,36046037
C-C=C-	0,2017245
CH2R-C-CH=	0,26517718
CH2R-C=CH-	0,94505726
CH3-C=CH-	1,4650728
CH3-C-CH=	0,06588429
CH3-CH2-CH2	-0,09616274
CH2R-CH2R-C=	-0,09616274

Tableau (A2) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupes avec interactions sélectionnés pour Le facteur acentrique « ω ».

CHAPITRE IV

Application de la corrélation établie eaux mélanges
De compositions connues

- Mélanges binaires.
- Mélanges ternaires.

Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges binaires et ternaires.

La seconde partie de notre travail a consisté en l'application des corrélations déjà élaborées pour les deux propriétés, aux mélanges binaires et ternaires en adoptant des règles de mélanges conventionnelles (additivité). Les résultats obtenus ont été ensuite comparés à des valeurs obtenues par d'autres méthodes recommandées dans la littérature.

Nous avons choisi des mélanges d'hydrocarbures purs, binaires et ternaires, représentant une combinaison de composés lourds ou légers, appartenant soit à la même famille soit à deux famille différentes, et dont la composition est connue.

Les propriétés pseudo critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY :

$$\begin{aligned} T_{pc} &= \sum y_i \cdot T_{pc_i} \\ P_{pc} &= \sum y_i \cdot P_{pc_i} \\ Z_{cm} &= \sum y_i \cdot Z_{c_i} \\ \omega_m &= \sum y_i \cdot \omega_i \end{aligned}$$

Avec : **T_{pc}** et **P_{pc}** : température et pression pseudo critique du mélange.

Z_{cm} **ω_m** : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique du mélange.

T_{ci} et **P_{ci}** : température et pression pseudo critique du mélange de l'hydrocarbure i.

Z_{ci} et **ω_i** : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure i.

Y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange.

En utilisant la règle de mélange précédente, nous avons calculé les valeurs des facteurs acentriques « ω » et des facteurs de compressibilité critiques « Z_c » des mélanges étudiés à partir des valeurs données par la référence et celles obtenues par les corrélations établies. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus par les nouvelles corrélations avec celles de la référence et à d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

IV.A. Mélanges binaires :

Les mélanges binaires, ainsi que les valeurs de références des propriétés que nous avons étudiées, sont représentés dans le tableau suivant :

N°	Mélanges	x molaire		ω-référence Mélange	Z _c référence Mélange
		composé 1	composé 2		
M1	Hexane -Haptane	52,250	47,750	0,337	0,264
M2	Hexane -Cyclohexane	45,110	54,890	0,258	0,270
M3	Hexane-Benzène	40,850	59,140	0,254	0,268
M4	Pentadécane-Héptane	11,260	88,740	0,397	0,260
M5	Héptane-Méthylcyclohexane	46,710	53,290	0,294	0,265
M6	Heptane-Ethylbenzène	47,320	52,690	0,329	0,262
M7	Ethylbenzène-Hexane	52,230	47,770	0,308	0,264
M8	Ethylbenzène-Méthylcyclohexane	51,630	48,370	0,270	0,264
M9	Méthylcyclohexane-Hexane	49,040	50,960	0,276	0,267
M10	Hexane-Nonane	82,730	17,270	0,339	0,265
M11	Hexane-Heptane	22,110	77,890	0,351	0,263
M12	Hexane-Heptane	77,070	22,930	0,326	0,265
M13	Tétradécane-Hexane	2,980	97,010	0,325	0,266
M14	Héxane-Décane	59,340	40,660	0,388	0,262
M15	Heptane -Méthylcycloheane	64,420	35,580	0,316	0,264

IV.1. Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes

IV.1.1. Facteur acentrique « ω »

N°	x molaire		corrélation proposée	% AAD	Edmister	%AAD	Lee Kesler	%AAD
	composé 1	composé 2						
M1	52,25	47,75	0,339	0,51	0,328	2,51	0,324	3,94
M3	45,11	54,89	0,260	0,56	0,256	0,89	0,247	4,40
M5	40,85	59,14	0,253	0,49	0,216	14,99	0,207	18,45
M7	11,26	88,74	0,402	1,08	0,403	1,46	0,403	1,45
M8	46,71	53,29	0,293	0,39	0,290	1,32	0,283	3,62
M9	47,32	52,69	0,323	2,06	0,324	1,56	0,318	3,55
M10	52,23	47,77	0,298	3,39	0,303	1,70	0,295	4,20
M11	51,63	48,37	0,257	4,78	0,274	1,57	0,265	1,69
M12	49,04	50,96	0,272	1,68	0,271	2,05	0,263	4,79
M13	82,73	17,27	0,339	0,19	0,622	83,34	0,63 3	86,59
M14	22,11	77,89	0,355	1,17	0,341	2,61	0,337	3,71
M15	77,07	22,93	0,326	0,08	0,317	2,72	0,311	4,43
M16	2,98	97,01	0,324	0,67	0,321	1,35	0,315	3,09
M17	59,34	40,66	0,389	0,18	0,395	1,92	0,394	1,67
M20	64,42	35,58	0,318	0,37	0,274	13,38	0,269	14,94
%AAD moyen				1,17		8,89		10,70

Les écarts obtenus par les différentes corrélations sont présentés dans la figure (IV.1.1) suivante :

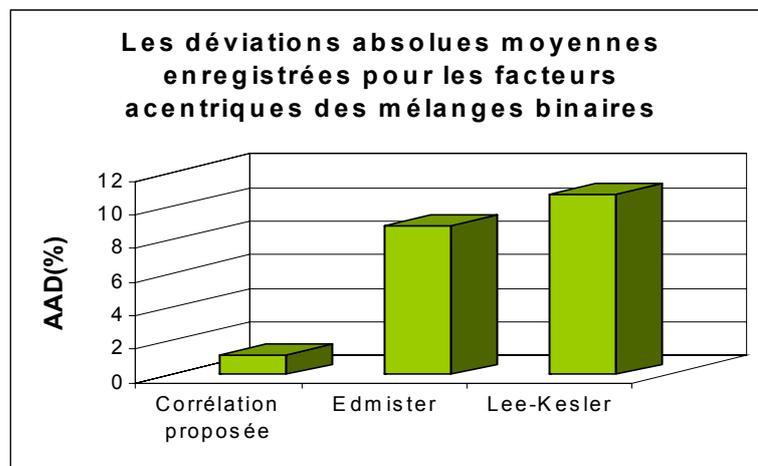


Figure IV.1.1 Représentation graphique des résultats obtenus par les différentes équations

IV.1.2. Facteur de compressibilité critique « Z_c »

N°	x molaire		Corrélation proposée	% AAD	Edmister	% AAD	Lee kesler *	%AAD
	composé 1	composé 2						
M1	52,250	47,750	0,267	0,9	0,265	0,0	0,265	0,2
M2	45,110	54,890	0,272	0,5	0,270	0,1	0,271	0,3
M3	40,850	59,140	0,269	0,0	0,274	1,8	0,274	2,1
M4	11,260	88,740	0,263	0,9	0,259	0,6	0,259	0,6
M5	46,710	53,290	0,267	0,6	0,268	1,0	0,268	1,2
M6	47,320	52,690	0,264	0,7	0,265	1,1	0,266	1,3

M7	52,230	47,770	0,266	0,5	0,267	0,9	0,267	1,1
M8	51,630	48,370	0,266	0,3	0,269	1,6	0,270	1,8
M9	49,040	50,960	0,269	0,4	0,269	0,7	0,270	0,9
M10	82,730	17,270	0,267	0,6	0,241	9,0	0,240	9,3
M11	22,110	77,890	0,266	1,0	0,264	0,2	0,264	0,3
M12	77,070	22,930	0,268	0,7	0,266	0,1	0,266	0,1
M13	2,980	97,010	0,268	0,6	0,265	0,4	0,266	0,3
M14	59,340	40,660	0,263	0,1	0,259	1,2	0,259	1,2
M15	64,420	35,580	0,266	0,8	0,269	1,9	0,269	2,0
% AAD moyen				0,6		1,4		1,5

Les écarts obtenus par les différentes corrélations sont présentés dans la figure (IV.1.2)

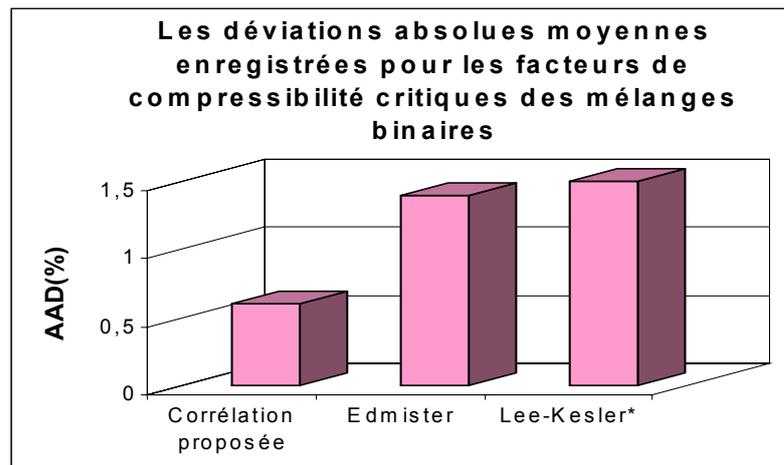


Figure IV.1.2 : Représentation graphique des résultats obtenus par les différentes équations

Interprétation des résultats :

En analysant les résultats présentés dans les tableaux (IV.1.1 et IV.1.2), nous remarquons que les déviations moyennes absolues enregistrées par nos corrélations sont les plus fiables comparées à celles obtenues par les corrélations d'Edmister et Lee Kesler .et ceci pour la majorité des mélanges binaires utilisés. Les figures (IV.1.1 et IV.1.2), montrent bien cette comparaison.

Lee Kesler* : déduit à partir du facteur acentrique par les équations (II.5.2) et (II.5.8).

IV.B. Mélanges ternaires :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons obtenus les résultats suivants pour des mélanges ternaires dont les compositions sont reportées dans le tableau suivant :

N°	Mélange			ω -référence-	Zc référence
	composé 1	composé 2	composé 3	Mélange	Mélange
M1	Hexane	Heptane	Nonane	0,367	0,262
M2	Hexane	Tridécane	Dodécane	0,459	0,257
M3	Heptane	Toluène	Méthylcyclohexane	0,301	0,280
M4	Heptane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	0,262	0,268
M5	Dodécane	Tridécane	Cyclohexane	0,392	0,261
M6	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	0,261	0,265
M7	Benzène	Ethylbenzène	Tridécane	0,301	0,263

M8	Benzène	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane	0,264	0,265
M9	Héptane	Tridécano	Hexane	0,396	0,261
M10	Heptane	Décane	Méthylcyclohexane	0,344	0,263
M11	Décane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane	0,288	0,267
M12	Décane	Toluène	Ethylbenzène	0,329	0,261
M13	Tridécano	Toluène	Méthylcyclohexane	0,273	0,265
M14	Tridécano	Cyclohexane	Ethylbenzène	0,297	0,264
M15	Benzène	Toluène	Méthylcyclohexane	0,234	0,268

IV.2. Comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes.

IV.2.1 Facteur acentrique « ω »

Les résultats obtenus lors du calcul de facteur acentrique « ω » des mélanges ternaires sont reportés dans les tableau (IV.2.1) suivant :

N°	COMPOSITION			corrélation Proposée	% AAD	Edmister	% AAD	LEE KESLER	% AAD
	%mol1	%mol2	%mol3						
M1	39,35	34,08	26,57	0,370	0,77	0,868	136,22	0,905	146,15
M2	47,42	25,4	27,18	0,459	0,08	0,490	6,88	0,497	8,36
M3	31,7	42,97	31,18	0,307	2,11	0,307	2,20	0,298	0,93
M4	27,94	37,85	34,2	0,263	0,30	0,264	1,12	0,256	2,16
M5	24,2	23,61	52,19	0,395	0,89	0,440	12,52	0,440	12,23
M6	29,2	37,22	33,59	0,280	7,37	0,272	4,31	0,261	0,01
M7	29,18	62,5	8,33	0,309	2,83	0,320	6,62	0,311	3,37
M8	29,06	52,54	18,39	0,272	3,23	0,275	4,30	0,265	0,32
M9	37,28	21,8	40,92	0,398	0,60	0,411	4,02	0,411	4,02
M10	20,23	31,87	47,9	0,343	0,23	0,348	1,58	0,345	0,35
M11	24,1	42,32	33,67	0,289	0,18	0,303	5,38	0,296	2,61
M12	22,4	42,14	35,46	0,330	0,39	0,340	3,65	0,333	1,27
M13	8,19	23,56	68,25	0,272	0,33	0,287	5,38	0,279	2,27
M14	6,59	27,27	66,14	0,287	3,54	0,309	4,03	0,300	1,04
M15	31,69	22,38	45,93	0,256	9,09	0,246	5,14	0,236	0,59
AAD %					2,13		13,56		12,38

Les écarts obtenus par les différentes corrélations sont présentés dans la figure (IV.2.1) suivante :

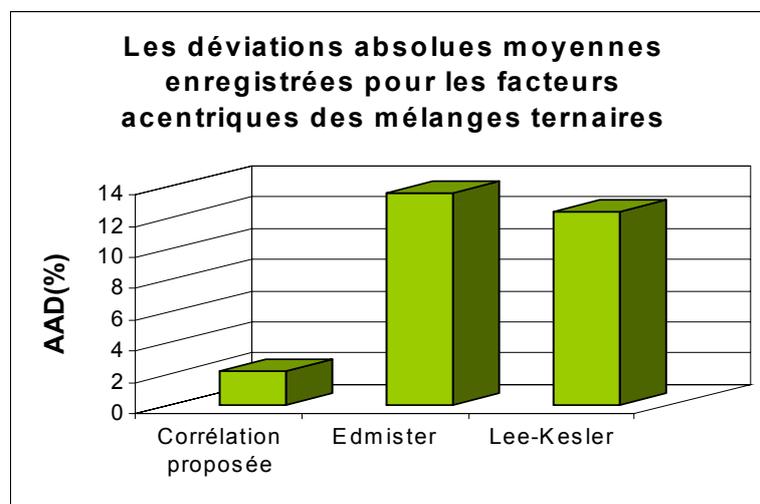


Figure IV.1.3 : Représentation graphique des résultats obtenus par les différentes équations

IV.2.2. Facteur de compressibilité critique « Zc »

Les résultats obtenus lors du calcul des facteurs de compressibilité critiques des mélanges ternaires sont reportés dans le tableau (IV.2.2) suivant :

N°	Composition			corrélation proposée	% AAD	Edmister	% AAD	Lee Kesler*	% AAD
	%mol1	%mol2	%mol3						
M1	39,35	34,08	26,57	0,264	0,80	0,221	15,58	0,219	16,67
M2	47,42	25,4	27,18	0,257	0,01	0,252	2,18	0,251	2,37
M3	31,7	42,97	31,18	0,281	0,41	0,266	4,90	0,267	4,61
M4	27,94	37,85	34,2	0,270	0,53	0,270	0,59	0,271	0,86
M5	24,2	23,61	52,19	0,261	0,02	0,256	2,15	0,256	2,10
M6	29,2	37,22	33,59	0,265	0,00	0,269	1,53	0,270	1,88
M7	29,18	62,5	8,33	0,263	0,09	0,265	0,86	0,266	1,17
M8	29,06	52,54	18,39	0,266	0,08	0,269	1,34	0,270	1,67
M9	37,28	21,8	40,92	0,262	0,68	0,258	0,97	0,258	0,95
M10	20,23	31,87	47,9	0,263	0,09	0,263	0,03	0,263	0,18
M11	24,1	42,32	33,67	0,268	0,08	0,267	0,30	0,267	0,05
M12	22,4	42,14	35,46	0,262	0,00	0,264	0,85	0,264	1,10
M13	8,19	23,56	68,25	0,266	0,12	0,268	1,03	0,269	1,30
M14	6,59	27,27	66,14	0,265	0,36	0,266	0,86	0,267	1,14
M15	31,69	22,38	45,93	0,268	0,07	0,271	1,31	0,272	1,64
% AAD moyen					0,22		2,30		2,51

Les écarts obtenus par les différentes corrélations sont présentés dans la figure (IV.2.2) suivante

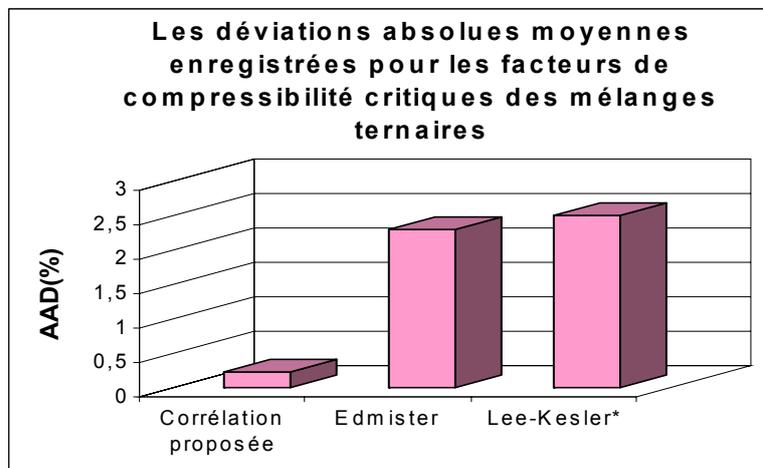


Figure IV.1.4 : Représentation graphique des résultats obtenues par les différentes équations

Interprétation des résultats :

D'après les résultats regroupés dans les tableaux (IV.2.1 et IV.2.2), nous constatons que les écarts enregistrés par notre méthode sont les plus faibles par rapport aux écarts enregistrés par les corrélations de Edmister et Lee Kesler et ce ceci pour tous les mélanges ternaires étudiés. (Voir figure (IV.2.1 et IV.2.2).

Lee Kesler* : déduit à partir du facteur acentrique par les équations (II.5.2) et (II.5.8).

CHAPITRE V

Application de la corrélation établie eaux fractions pétrolières

- Fractions pétrolières légères.
- Fractions pétrolières moyennes.
- Fractions pétrolières lourdes.

Application des corrélations établies aux fractions pétrolières

La dernière partie de notre étude consiste à appliquer les deux corrélations de contribution de groupes établies à des fractions pétrolières en adoptant les méthodes suivantes :

Pour les fractions légères :

- ✓ En appliquant la règle d'additivité, à partir de la composition détaillée de la fraction.

$$\text{Propriétés} = \sum_{i=1}^n x_i (\text{Propriétés})_i$$

Avec n : le nombre de composés de la fraction.

x_i et $(\text{Propriétés})_i$: fraction molaire et la propriété calculée pour le constituant i.

Pour les fractions moyennes et lourdes :

- ✓ En appliquant la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudocomposants : ceci revient à assimiler la fraction pétrolière à une paraffines, puis à une naphène et ensuite à un aromatique, ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière. Connaissant la teneur des trois familles chimiques dans la fraction pétrolière, nous déterminons la propriété de la fraction pétrolière par simple additivité :

$$\text{Propriétés} = (\text{Propriétés})_p x_p + (\text{Propriétés})_N x_N + (\text{Propriétés})_A x_A$$

Avec : Propriétés : la propriété de la fraction pétrolière qu'on se propose de calculer.

$(\text{Propriétés})_p$, $(\text{Propriétés})_N$ et $(\text{Propriétés})_A$: la propriété de la Paraffine, la Naphène et l'Aromatique représentatif de la fraction.

x_p , x_N et x_A fraction molaire pour la propriété de la Paraffine, la Naphène et l'Aromatique représentatif de la fraction.

- ✓ En adoptant la même démarche que précédemment, mais cette fois ci en considérant la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction.

Remarque :

Pour le calcul de la composition des fractions pétrolières, nous avons utilisé la corrélation de **Riazi-Daubert** suivante :

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

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

Pour $MM > 200$ g/mol (fractions lourdes)

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

Avec : $m = MM (n - 1.4750)$ et $\text{Ri} = n_D^{20} - d_{20}^4 / 2$

V.1. Caractéristiques des fractions pétrolières utilisées

Les caractéristiques des fractions pétrolières utilisées pour appliquer notre méthode sont données dans les tableaux suivants :

N° fraction	Intervalle d'ébullition (C°)	M (g/mol)	t _{mav} (C°)	Kuop	SpGr	n ²⁰ _D
Fraction légère 1	[65 - 70]	89,58	67,50	12,54	0,6844	1,3925
Fraction légère 1	[5 - 80]	-	37,80	-	0,6569	1,3761
FP1	[155 - 160]	127,16	157,50	11,94	0,7689	1,4361
FP2	[195 - 200]	149,92	197,50	11,94	0,7926	1,4484
FP3	[230 - 240]	163,41	217,50	11,98	0,7995	1,4518
FP4	[250 - 260]	190,15	255,00	11,98	0,8211	1,4650
FP5	[270 - 280]	205,66	275,00	11,92	0,8352	1,4736
FP6	[310 - 320]	242,01	315,00	11,83	0,8615	1,4865
FP7	[350 - 360]	287,27	355,00	11,91	0,8795	1,4945
FP8	[370 - 380]	306,73	372,50	11,91	0,8904	1,5027

Tableau V.1 Caractéristiques des fractions pétrolières utilisée.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
C/H	6,16	6,24	6,19	6,31	6,43	6,65	6,72	6,83
m	-4,98	-3,99	-3,71	-1,90	-0,29	2,78	5,60	8,49
%P	52,30	44,37	41,84	35,81	68,57	65,12	64,01	62,40
%N	23,35	25,82	26,80	26,83	23,05	24,57	25,14	25,60
%A	24,35	29,81	31,36	37,36	8,37	10,30	10,84	11,99

Tableau V.1 Caractéristiques des fractions pétrolières utilisée.

V.2. Calcul du facteur acentrique (ω) pour les fractions légères par la corrélation de contribution de groupes établie :

Fraction légère 1 :

Il s'agit en fait, d'une fraction légère, dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a donné les résultats regroupés dans le tableau (V.3.2) suivant :

A partir de ces données de compositions, nous avons calculé le facteur acentrique par la corrélation (12) établie en ce basant toujours sur la règle d'additivité et ensuite on compare les résultats obtenus par rapport à la référence, à la méthode de Lee Kesler, et celle de Edmister.

Nom des constituants	%mass	%mol	w référence	w corrélation
Butane	1,47	2,05	0,204	0,204
n-pentane	25,87	29,12	0,251	0,254
n-hexane	25,41	23,94	0,316	0,314
n-héptane	0,12	0,1	0,361	0,367
2-méthylbutane (isopentane)	10,57	11,9	0,227	0,232
2,2-diméthylbutane	0,49	0,4	0,234	0,232
2,3-diméthylbutane	2,75	2,59	0,249	0,244
2-méthylpentane	12,53	11,81	0,276	0,269
3-méthylpentane	7,34	6,92	0,269	0,274
2,4-diméthylpentane	0,46	0,37	0,297	0,294
2,2,3-triméthylbutane	0,07	0,06	0,25	0,241
2-méthylhexane	0,5	0,41	0,32	0,316

3-méthylhexane	0,31	0,25	0,314	0,317
Méthylcyclopentane	4,81	4,64	0,231	0,229
Cyclohexane	2,46	2,37	0,212	0,216
1,1diméthylcyclopentane	0,11	0,09	0,251	0,251
Trans-1,3-diméthylcyclopentane	0,09	0,07	0,268	0,251
Cis-1,3-diméthylcyclopentane	0,07	0,06	0,272	0,266
Trans-1,2-diméthylcyclopentane	0,12	0,1	0,269	0,251
Méthylcyclohexane	0,12	0,1	0,236	0,229
Benzene	4,33	4,5	0,212	0,279
Facteur acentrique du mélange			0,268	0,271
% AAD moyen				1,17

Tableau V.2 : Première fraction légère

Fraction légère 2 :

Nom des constituants	%mol	w référence	w calculé
Iso butane	0,01	0,19	0,190
n butane	0,16	0,204	0,204
2-méthylbutane (isopentane)	19,15	0,227	0,232
n-pentane	18,99	0,251	0,254
2,2diméthylbutane	2,3	0,234	0,232
Cyclopentane	0,57	0,196	0,219
2,3diméthylbutane	3,18	0,249	0,244
2-méthylpentane	14,65	0,276	0,269
3-méthylpentane	8,37	0,269	0,274
n-hexane	16,99	0,316	0,314
Méthylcyclopentane	3,17	0,231	0,229
2,2-diméthylpentane	1,16	0,283	0,266
Benzene	4,34	0,212	0,279
3.3diméthylpentane	0,15	0,264	0,264
Cyclohexane	2,7	0,212	0,216
2-méthylhexane	1,5	0,32	0,316
2,3-diméthylpentane	0,58	0,291	0,290
3-méthylhexane	1,07	0,314	0,317
cis-1,3-diméthylcyclopentane	0,09	0,272	0,266
trans-1,3-diméthylcyclopentane	0,12	0,268	0,251
3ethyl pentane	0,16	0,304	0,310
n heptane	0,44	0,361	0,367
Méthylcyclohexane	0,15	0,236	0,229
Facteur acentrique du mélange		0,258	0,261
% AAD moyen			1,17

Tableau V.3 :Deuxième fraction légère.

Les déviations moyennes absolues du facteur acentrique « ω » des deux fractions légères, sont résumées dans le tableau (V.3.4) suivant :

Fraction pétrolière	Méthode proposée	Edmister	Lee Kesler	Valeur de référence	%AAD		
					Corrélation proposée	Edmister	Lee Kesler
FP L.1	0,271	0,275	0,266	0,268	1,17	2,40	0,61
FP L.2	0,261	0,313	0,126	0,258	1,17	20,87	51,09

 Tableau V.4 : Résultats de calcul des facteurs acentriques « ω » des fractions pétrolières légères.

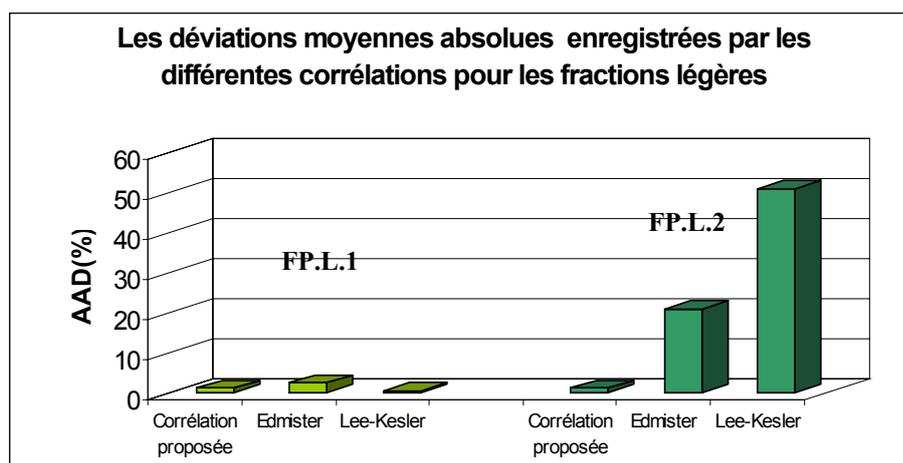


Figure V.4. Représentations graphiques des %AAD pour les deux fractions légères dans le cas facteur acentrique « ω ».

Interprétations des résultats :

Le tableau (V.4), montrent que les écarts obtenus par notre méthode par rapport aux références sont faibles pour les deux fractions légères, qu'elles soient étroites ou larges, contrairement aux méthode de Lee Kesler et Edmister, qui donnent un faible écart pour les fractions étroites seulement .

Fractions moyennes :

Comme nous ne disposant pas de la composition quantitative et qualitatives pour les fractions moyenne et lourdes, nous utilisons la méthode des pseudo composants

Nous détaillons la démarche suivie pour la troisième fraction pétrolière afin de déterminer le facteur acentrique « ω ».

Les résultats obtenus sont ensuite comparés à la référence, et aux corrélations de Lee Kesler, Edmister, et Skander, Souahi et Chitour.

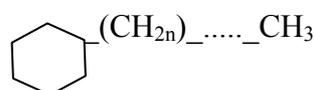
Première méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

❖ Nous supposons que la Quatrième 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.

$$\text{La masse molaire serait égale à : } 14n + 2 = 127,16 \quad \Rightarrow \quad n = 8,94$$

Le composé correspondant aurait donc pour formule chimique : $C_9 H_{20}$. n- nonane La valeur de son facteur acentrique calculé par la corrélation proposée est de $\omega = 0,458$.

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





La masse molaire est 84

CH₃15

(CH₂)..... 12 n + 2n

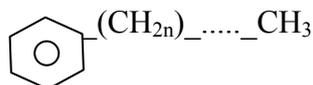
$$84 + 15 + 12n + 2n = 127,16 \implies n \approx 2$$

Le nombre de Carbone de la chaîne linéaire est 3.

Donc le composé correspondant aurait pour formule chimique C₉H₁₈, ce qui correspond au n-propylcyclohexane, dont la valeur du facteur acentrique calculée par la corrélation proposée est :

$$\omega = 0,281$$

❖ La structure de l'hydrocarbure aromatique est obtenue en prenant en considération le composé benzène avec une ramification d'une chaîne hydrocarbonée linéaire :



La masse molaire est 78

_CH₃15

(CH₂)..... 12 n + 2n

$$78 + 15 + 12n + 2n = 127,16 \implies n \approx 3$$

Le nombre de carbone de la chaîne linéaire est soit 4.

Donc le composé correspondant aurait pour formule chimique : est le n-butylbenzene C₁₀H₁₄, dont la valeur du facteur acentrique calculée par la corrélation proposée est $\omega = 0,361$

A ce stade, nous pouvons calculer aisément par additivité le facteur acentrique de la fraction, vu que nous disposons de la composition ainsi que des valeurs des facteurs acentriques propres à chaque corps pur fictif.

	F.P. 1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
MM	127	150	163	190
Paraffines	C9H20	C10H22	C12H26	C14H30
MM	128	142	170	198
Naphtènes	C9H18	C11H22	C12H24	C14H28
MM	126	154	168	196
Aromatiques	C10H14	C11H16	C11H16	C14H22
MM	134,22	148,25	148,25	190,33
ω P référence	0,452	0,494	0,573	0,648
ω N référence	0,275	0,413	0,456	0,538
ω A référence	0,393	0,437	0,437	0,577

ω F.P.référence	0,396	0,456	0,499	0,592
ω P.calculée	0,458	0,498	0,573	0,642
ω N.calculée	0,281	0,403	0,453	0,538
ω A.calculée	0,361	0,422	0,422	0,595
ω F. P.calculée	0,393	0,451	0,494	0,597
Edmister	0,385	0,450	0,503	0,580
Lee kesler	0,384	0,455	0,513	0,600
Chitour et al	0,392	0,436	0,480	0,572

Tableau (V.5) : Facteur de acentrique (ω) calculées des fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
ω F. P.calculée	0,76	1,01	0,98	0,87
Edmister	2,91	1,31	0,81	1,94
Lee-kesler	3,09	0,22	2,84	1,40
Chitour et al	1,11	10,13	21,14	44,43

Tableau (V.6) : Ecart enregistré pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM

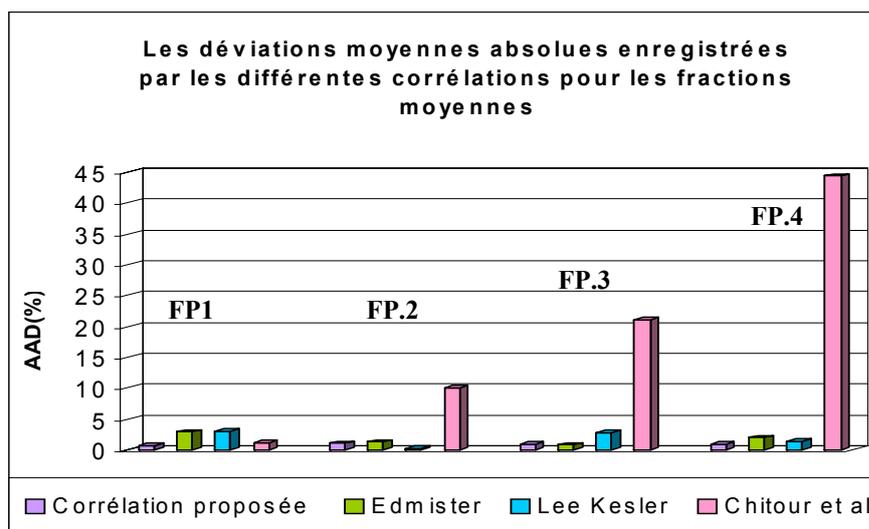


Figure (V.6). Représentation graphique des %AAD pour les fractions moyennes dans le cas du facteur acentrique « ω ».

Interprétations des résultats :

D'après les résultats regroupés dans le tableau (IV.6) ci dessus, nous constatons que notre méthode a donnée des écarts beaucoup plus faibles que ceux obtenus par les corrélations d'Edmister Lee-Kesler, et Skander, Souahi et Chitour et cela pour les quatre fractions étudié.

Deuxième méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

Pour cette méthode, nous avons tenté de trouver dans la base de données dont nous disposons, les hydrocarbures appartenant aux différentes familles (paraffines, naphènes et aromatiques) et ayant la température d'ébullition qui se rapproche le plus de la T_{nav} de la

fraction en question. Par la suite, nous avons utilisé l'additivité pour accéder à la valeur de la propriété que nous voulons estimer. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
T _{mav} (°K)	430,65	470,65	490,65	528,15
n-paraffines	n-nonane	n-undécane	dodécane	n-tétradécane
T _{eb} (°K)	423,88	469,03	489,44	526,74
Naphtènes	n-propylcyclohexane	pentylcyclohexane	n-hexylcyclohexane	octylcyclohexane
T _{eb} (°K)	429,9	476,9	497,9	536,8
Aromatiques	n-propylbenzene	n-pentylbenzene	hexylbenzene	heptylbenzene
T _{eb} (°K)	432,35	478	499	520
ω P référence	0,452	0,535	0,573	0,648
ω N référence	0,275	0,413	0,456	0,538
ω A référence	0,344	0,437	0,480	0,530
ω F.P.référence	0,384	0,474	0,512	0,574
ω P.calculée	0,458	0,537	0,574	0,643
ω N.calculée	0,281	0,403	0,454	0,539
ω A.calculée	0,308	0,423	0,484	0,542
ω F. P.calculée	0,380	0,468	0,513	0,577
Edmister	0,375	0,469	0,515	0,571
Lee kesler	0,373	0,475	0,527	0,589
Chitour et al	0,381	0,455	0,494	0,556

Tableau (V.7) :Facteur acentrique (ω) calculées des fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
ω F. P.calculée	1,09	1,23	0,14	0,45
Edmister	2,46	2,77	3,31	3,58
Lee Kesler	5,82	4,25	5,67	0,52
Chitour et al	0,82	4,07	3,67	3,57

Tableau (V.8) : Ecart enregistré pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition

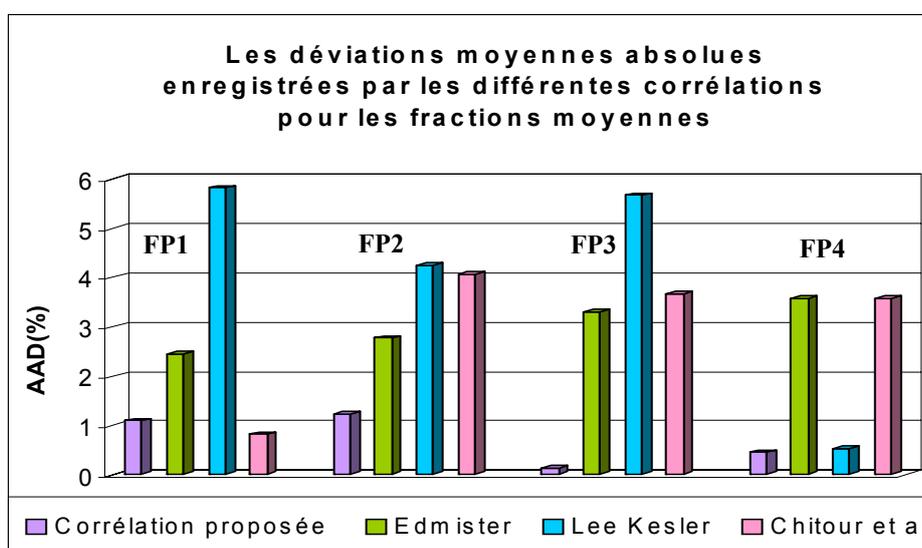


Figure (V.8) : Représentation graphique des %AAD pour les fractions pétrolières moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

Interprétations des résultats :

De la même manière que précédemment, nous remarquons que notre méthode est plus proche de la référence que les autres méthodes, de plus, comparée à la méthode basée sur la masse molaire MM, nous remarquons que les écarts absolues sont plus faibles à l'exception de la fraction pétrolière 3 et 4 pour lesquelles l'écart est un peu plus élevé en utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition.

Fractions lourdes :

Première méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
MM	206	242	287	307
Paraffines	C15H32	C17H36	C20H42	C22H46
MM	212	240	283	311
Naphtènes	C14H28	C17H34	C20H40	C22H44
MM	196	238	281	309
Aromatiques	C15H24	C18H30	C21H36	C22H38
MM	204	246	289	303
ω P référence	0,684	0,754	0,854	0,917
ω N référence	0,538	0,625	0,775	0,741
ω A référence	0,628	0,820	0,748	0,964
ω F.P.référence	0,636	0,740	0,800	0,887
ω P.calculée	0,676	0,741	0,837	0,899
ω N.calculée	0,539	0,639	0,743	0,765
ω A.calculée	0,645	0,774	0,878	0,909
ω F. P.calculée	0,637	0,725	0,825	0,867
Edmister	0,630	0,709	0,789	0,877
Lee kesler	0,656	0,747	0,842	0,939
Chitour et al	0,620	0,718	0,839	0,903

Tableau (V.9) : Facteur acentrique (ω) calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
ω F. P.calculée	0,04	2,11	3,13	2,29
Edmister	1,04	4,30	1,27	1,16
Lee kesler	3,09	0,90	5,36	5,87
Et Chitour al	2,59	3,04	4,92	1,71

Tableau (V.10) : Ecarts enregistrés pour les fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM

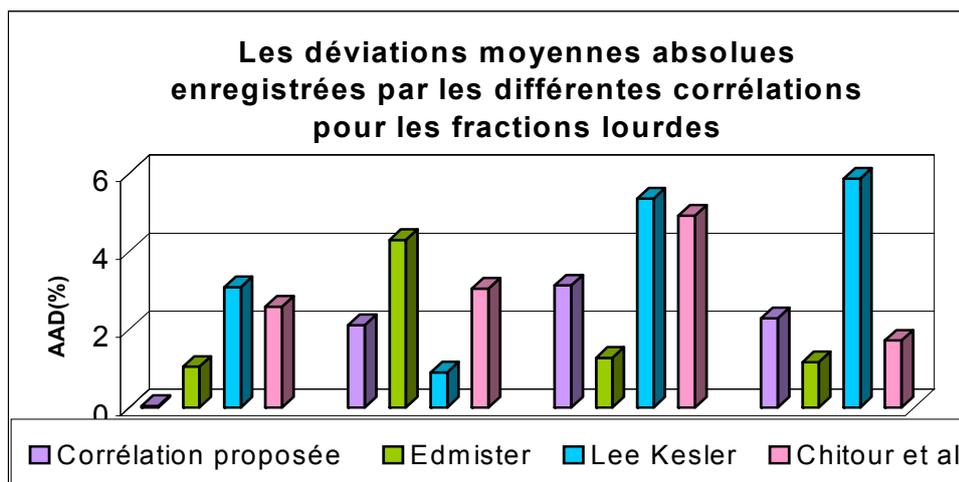


Figure (V.10) : Représentation graphique des %AAD pour les fractions pétrolières lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire.

Interprétations des résultats :

En analysant le tableau (V.10), nous remarquons que notre corrélation enregistre un très faible écart par rapport à la référence pour la 7^{ème} fraction pétrolière.

Pour la 8^{ème} fraction pétrolière, la corrélation de Lee Kesler donne le plus faible écart par rapport à la référence comparées à celles obtenus par notre corrélation, les corrélations d'Edmister et Skander, Souahi, Chitour.

La 9^{ème} et la 10^{ème} fractions pétrolières, la corrélation d'Edmister donne le plus faible écart par rapport à la référence comparées à celles obtenus par notre corrélation et les corrélation et Skander, Souahi, Chitour.

Deuxième méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
T _{mav} (°K)	548,15	588,15	628,15	645,65
n-paraffines	n-Pentadécane	n-octadécane	hénéicosane	n-dodécane
T _{eb} (°K)	543,83	589,4	629,7	641,8
Naphtènes	octylcyclohexane	undecylcyclohexane	tetredecylcyclohexane	hédadecylcyclohexane
T _{eb} (°K)	536,8	586,2	627	652
Aromatiques	n-nonylbenzene	undecylbenzene	tetradecylbenzene	hexadecylbenzene
T _{eb} (°K)	555	586	627	650
ω P référence	0,684	0,788	0,886	0,917
ω N référence	0,538	0,625	0,719	0,733
ω A référence	0,628	0,722	0,869	0,964
ω F.P.référence	0,636	0,726	0,836	0,885
ω P.calculée	0,676	0,773	0,868	0,899
ω N.calculée	0,539	0,639	0,720	0,743
ω A.calculée	0,645	0,734	0,846	0,909
ω F. P.calculée	0,637	0,727	0,821	0,861
Edmister	0,630	0,712	0,834	0,872
Lee kesler	0,656	0,750	0,889	0,934
Chitour et al	0,620	0,723	0,843	0,892

Tableau (V.11) : Facteur acentrique (ω) calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
Corrélation proposée	0,04	0,11	1,74	2,72
Edmister	1,04	2,01	0,25	1,46
Lee kesler	3,09	3,33	6,40	5,48
Chitour et al	2,59	0,46	0,84	0,73

Tableau (V.12) : Ecarts enregistrés pour les fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition

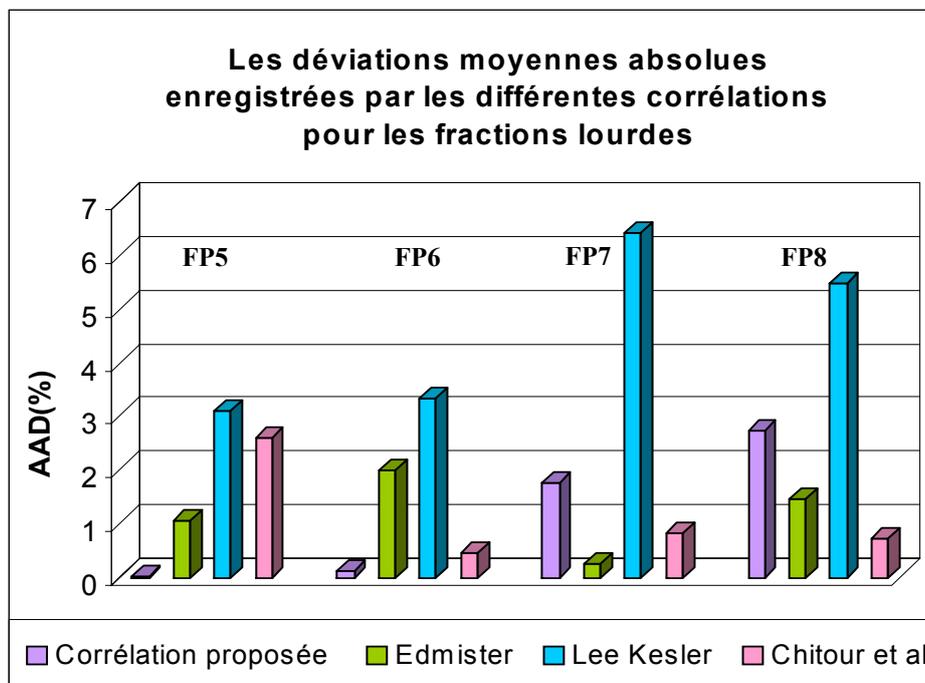


Figure (V.12) : Représentation graphiques des %AAD pour les fractions pétrolières Lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

Interprétations des résultats :

En analysant le tableau (V.12), nous remarquons que notre corrélation enregistre un très faible écart par rapport à la référence pour la 7^{ème} et la 8^{ème} fraction pétrolière.

La 9^{ème} fraction pétrolière, la corrélation d'Edmister donne le plus faible écart par rapport à la référence comparée à celles obtenus par notre corrélation et la corrélation de Lee Kesler et Skander, Souahi, Chitour.

La 10^{ème} fraction pétrolière, la corrélation de Skander, Souahi, Chitour, donne le plus faible écart par rapport à la référence comparées à celles obtenus par notre corrélation et les corrélation d'Edmister et Lee kesler.

Nous remarquons aussi, que les écarts obtenus par notre corrélation et ceux obtenus par les corrélations d'Edmister et Skander, Souahi, Chitour, en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition sont plus faibles que ceux déterminé par la méthode basée sur la masse molaire ;sauf pour la 7^{ème} fraction pétrolière.

V.3. Calcul du facteur de compressibilité critique (Z_c) pour les fractions légères par la corrélation de contribution de groupe établie :

Nous avons adopté la même démarche que précédemment afin d'appliquer la corrélation de contribution de groupe établie aux fractions pétrolières déjà étudiées pour le facteur de compressibilité critique.

Fraction légère 1 :

Nom des constituants	%mass	%mol	Zc référence	Zc corrélation
Butane	1,47	2,05	0,273	0,273
n-pentane	25,87	29,12	0,271	0,272
n-hexane	25,41	23,94	0,267	0,269
n-héptane	0,12	0,1	0,262	0,265
2-méthylbutane (isopentane)	10,57	11,9	0,272	0,273
2,2-diméthylbutane	0,49	0,4	0,273	0,271
2,3-diméthylbutane	2,75	2,59	0,269	0,270
2-méthylpentane	12,53	11,81	0,269	0,270
3-méthylpentane	7,34	6,92	0,274	0,270
2,4-diméthylpentane	0,46	0,37	0,265	0,267
2,2,3-triméthylbutane	0,07	0,06	0,266	0,267
2-méthylhexane	0,5	0,41	0,261	0,266
3-méthylhexane	0,31	0,25	0,255	0,266
Méthylcyclopentane	4,81	4,64	0,272	0,272
Cyclohexane	2,46	2,37	0,273	0,274
1,1diméthylcyclopentane	0,11	0,09	0,262	0,268
Trans-1,3-diméthylcyclopentane	0,09	0,07	0,276	0,274
Cis-1,3-diméthylcyclopentane	0,07	0,06	0,269	0,270
Trans-1,2-diméthylcyclopentane	0,12	0,1	0,268	0,273
Méthylcyclohexane	0,12	0,1	0,268	0,268
Benzène	4,33	4,5	0,270	0,269
Facteur de compressibilité critique du mélange			0,275	0,275
% AAD moyen				0,28

Tableau V.13 : Première fraction légère

Fraction légère 2 :

Nom des constituants	%mol	Zc référence	Zc calculé
Iso butane	0,01	0,275	0,275
n butane	0,16	0,273	0,273
2-méthylbutane (isopentane)	19,15	0,272	0,273
n-pentane	18,99	0,271	0,272
2,2diméthylbutane	2,3	0,273	0,270
Cyclopentane	0,57	0,276	0,278
2,3diméthylbutane	3,18	0,269	0,270
2-méthylpentane	14,65	0,269	0,270
3-méthylpentane	8,37	0,274	0,269
n-hexane	16,99	0,267	0,269
Méthylcyclopentane	3,17	0,272	0,271
2,2-diméthylpentane	1,16	0,267	0,267
Benzene	4,34	0,212	0,278

3.3diméthylpentane	0,15	0,273	0,266
Cyclohexane	2,7	0,273	0,274
2-méthylhexane	1,5	0,261	0,266
2,3-diméthylpentane	0,58	0,255	0,265
3-méthylhexane	1,07	0,255	0,265
Cis-1,3-diméthylcyclopentane	0,09	0,269	0,269
Trans-1,3-diméthylcyclopentane	0,12	0,276	0,274
3ethyl pentane	0,16	0,268	0,265
n heptane	0,44	0,262	0,265
Méthylcyclohexane	0,15	0,268	0,268
Facteur de compressibilité critique du mélange		0,265	0,269
% AAD moyen			1,41

Tableau V.14 : Deuxième fraction légère

Les résultats de calcul du facteur de compressibilité critique des fractions légères sont résumé dans le tableau suivant :

Fraction pétrolière	Méthode proposée	Edmister	Lee Kesler*	Valeur de référence	%AAD		
					Zc F. P.calculée	Edmister	Lee Kesler*
FP 1	0,275	0,267	0,269	0,275	0,28	2,65	1,92
FP 2	0,269	0,265	0,280	0,265	1,41	0,14	6,00

Tableau V.15 : Résultats de calcul des facteurs de compressibilités critique des fractions pétrolières légères.

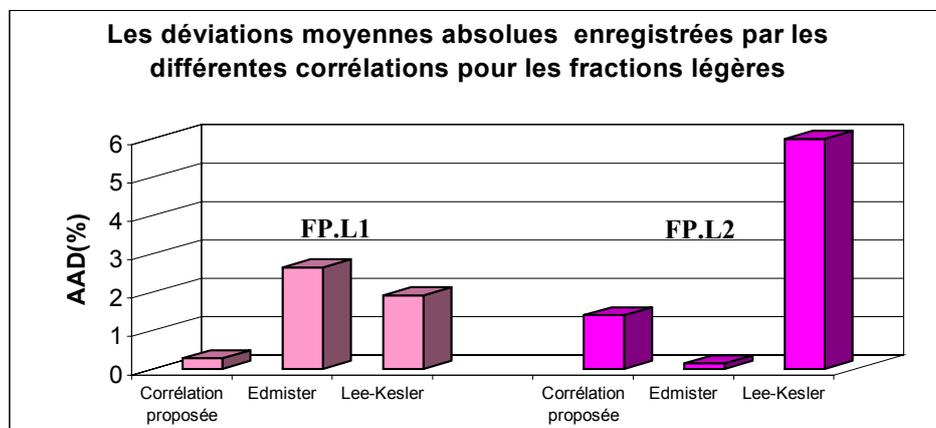


Figure V.15 : Représentation graphique des %AAD pour les deux fractions légères pour le facteur de compressibilité critique « Zc »

Interprétation des résultats :

L'application de notre corrélation aux deux fractions pétrolières légères étudiées pour le calcul de Zc, donne de faibles écarts par rapport aux données de références et ceux obtenues par les corrélations d'Edmister et Lee kesler à l'exception de la fraction légère 2.

Fractions moyennes :

Première méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

	F.P. 1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
MM	127	150	163	190
Paraffines	C9H20	C10H22	C12H26	C14H30
MM	128	142	170	198
Naphtènes	C9H18	C11H22	C12H24	C14H28
MM	126	154	168	196
Aromatiques	C10H14	C11H16	C11H16	C14H22
MM	134	148	148	190
Zc P référence	0,256	0,256	0,251	0,248
Zc N référence	0,252	0,231	0,456	0,241
Zc A référence	0,261	0,253	0,253	0,243
Zc F.P.référence	0,256	0,249	0,307	0,244
Zc P.calculée	0,258	0,254	0,248	0,245
Zc N.calculée	0,253	0,242	0,454	0,233
Zc A.calculée	0,256	0,253	0,253	0,246
Zc F. P.calculée	0,256	0,251	0,305	0,242
Edmister	0,260	0,255	0,251	0,230
Lee kesler	0,260	0,255	0,250	0,243
Chitour et al	0,260	0,256	0,253	0,245

Tableau (V.16) Facteurs de compressibilités critiques (Zc) calculées pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

AAD %	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
Zc F. P.calculée	0,04	0,9	0,5	0,8
Edmister	1,52	2,53	18,22	5,83
Lee kesler	1,56	2,39	18,47	0,42
Chitour et al	1,3	2,99	17,61	0,50

Tableau (V.17) Ecart enregistré pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

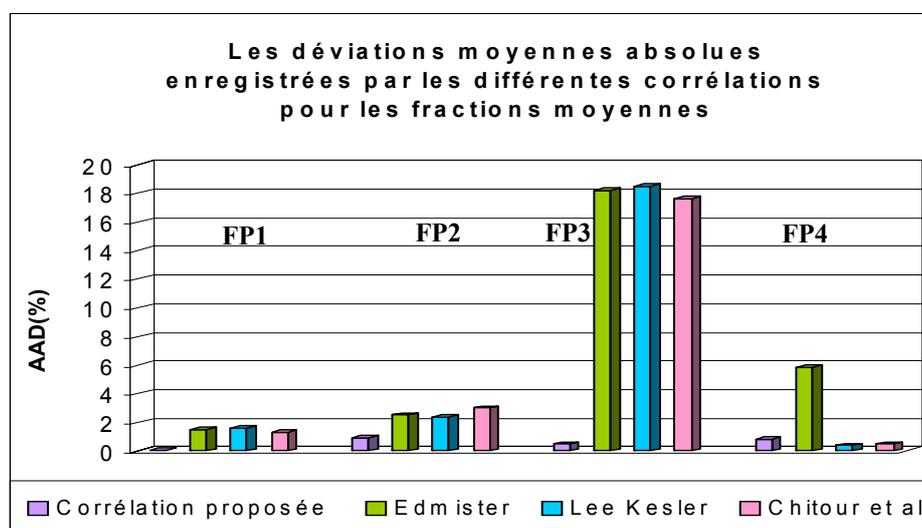


Figure (V.17) : Représentation graphique des %AAD des Zc en utilisant la méthode basée sur la masse molaire.

Deuxième méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
T _{mav} (°K)	430,65	470,65	490,65	528,15
n-paraffines	n nonane	n-undécane	Dodécane	n-tétradécane
T _{eb} (°K)	423,88	469,03	489,44	526,74
Naphtènes	n-propylcyclohexane	Pentylcyclohexane	n-hexylcyclohexane	Octylcyclohexane
T _{eb} (°K)	429,90	476,90	497,90	536,80
Aromatiques	n-propylbenzene	n-pentylbenzene	Hexylbenzene	Heptylbenzene
T _{eb} (°K)	432,35	478,00	499,00	520,00
Zc P référence	0,256	0,253	0,251	0,248
Zc N référence	0,252	0,231	0,456	0,241
Zc A référence	0,265	0,253	0,254	0,245
Zc F.P.référence	0,257	0,247	0,307	0,245
Zc P calculée	0,258	0,251	0,248	0,245
Zc N calculée	0,253	0,242	0,454	0,234
Zc A calculée	0,259	0,253	0,251	0,249
Zc F. P.calculée	0,257	0,249	0,304	0,243
Edmister	0,261	0,253	0,250	0,245
Lee Kesler	0,261	0,253	0,249	0,244
Chitour et al	0,261	0,255	0,252	0,246

Tableau (V.18) : Facteurs de compressibilités critiques (Zc) calculées pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
Zc F. P.calculée	0,16	0,91	0,90	0,75
Edmister	1,44	2,48	18,55	0,12
Lee Kesler	1,51	2,28	18,92	0,45
Chitour et al	1,26	2,94	18,04	0,61

Tableau (V.19) : Ecart enregistré pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition

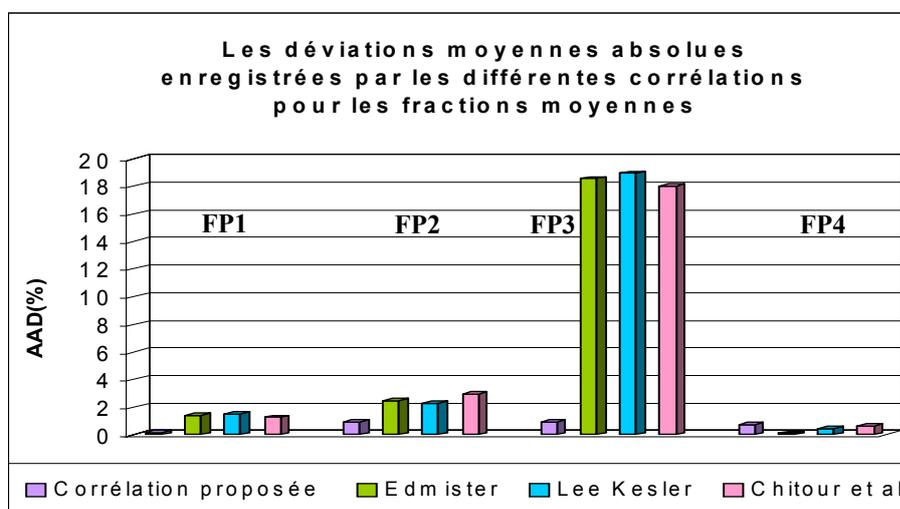


Figure (V.19) : Représentation graphiques des %AAD des Zc en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

Interprétation des résultats :

Dans le cas des fractions pétrolières moyennes, les résultats groupés dans les tableaux (V.17 et V.19), montrent que notre méthode a donnée des écarts beaucoup plus faibles que ceux obtenues par les corrélations d'Edmister Lee-Kesler, et Skander, Souahi et Chitour, qui représentent des déviations relativement élevées par rapport à la référence.

Fractions lourdes :

L'application des deux méthodes aux fractions pétrolières lourdes, a permis de calculer les facteurs de compressibilités critique « Zc » à partir de la corrélation de contribution de groupe établie, en suite, par les méthodes d'Edmister, Lee Kesler et Skander, Souahi, Chitour.

Première méthode : détermination de la paraffine, la naphtène et l'aromatique ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
MM	206	242	287	307
Paraffines	C15H32	C17H36	C20H42	C22H46
MM	212	240	283	311
Nphtènes	C14H28	C17H34	C20H40	C22H44
MM	196	238	281	309
Aromatiques	C15H24	C18H30	C21H36	C22H38
MM	204	246	289	303
Zc P référence	0,247	0,246	0,247	0,249
Zc N référence	0,241	0,236	0,226	0,225
Zc A référence	0,244	0,245	0,225	0,230
Zc F.P.référence	0,245	0,243	0,234	0,235
Zc P.calculée	0,244	0,245	0,250	0,254
Zc N.calculée	0,234	0,229	0,227	0,227
Zc A.calculée	0,244	0,238	0,234	0,232
Zc F. P.calculée	0,242	0,239	0,239	0,239
Edmister	0,241	0,234	0,228	0,221
Lee kesler	0,240	0,232	0,227	0,220
Chitour et al	0,241	0,234	0,224	0,219

Tableau (V.3.20) : Facteurs de compressibilités critiques (Zc) calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
Zc F. P.calculée	1,31	1,66	1,83	1,32
Edmister	1,75	3,64	2,85	6,23
Lee kesler	1,94	4,66	3,17	6,56
Chitour et al	1,42	4,07	4,49	7,08

Tableau (V.3.21) : Ecart enregistrés pour les fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

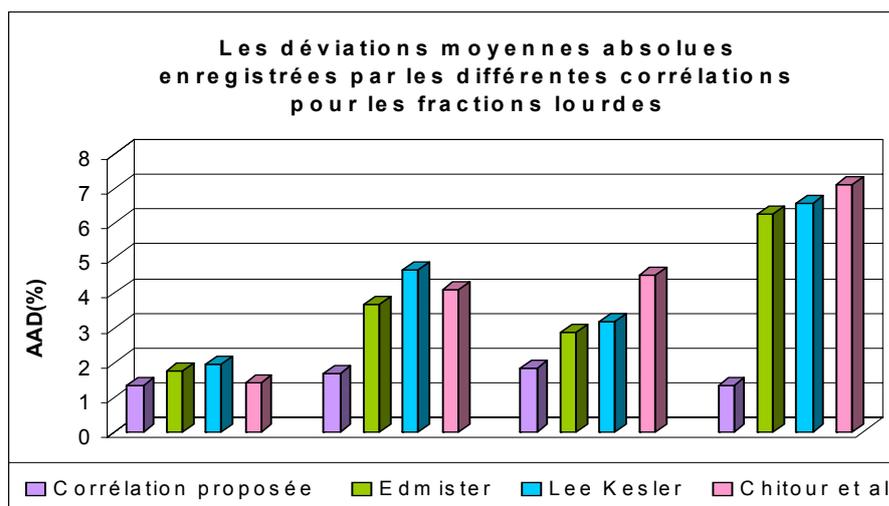


Figure (V.21) : Représentation graphique des %AAD des Zc en utilisant la méthode basée sur la masse molaire.

Interprétation des résultats :

Nous remarquons que les écarts obtenus par notre corrélation en se basant sur la méthode de la masse molaire, sont les plus faibles par rapport aux données de références, et à ceux obtenus par les corrélations d'Edmister, Le kesler et Skander, Souahi, Chitour pour les quatre fractions pétrolières étudiés.

Deuxième méthode : détermination de la paraffine, la naphène et l'aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
T _{mav} (°K)	548,15	588,15	628,15	645,65
n-paraffines	n-Pentadécane	n-octadécane	Héneicosane	n-Docosane
T _{eb} (°K)	543,78	589,84	629,32	641,23
Naphtènes	Octylcyclohexane	Undecylcyclohexane	Tétradécylcyclohexane	Pentadécylcyclohexane
T _{eb} (°K)	536,8	586	627,2	640,2
Aromatiques	n-nonylbenzene	Undecylbenzene	Tetradecylbenzene	Hexadecylbenzene
T _{eb} (°K)	555	586,30	627,00	650,00
Zc P référence	0,247	0,246	0,248	0,249
Zc N référence	0,241	0,236	0,227	0,226
Zc A référence	0,244	0,239	0,239	0,230
Zc F.P.référence	0,245	0,241	0,236	0,236
Zc P.calculée	0,244	0,247	0,252	0,254
Zc N.calculée	0,234	0,229	0,227	0,227
Zc A.calculée	0,244	0,240	0,235	0,232
Zc F. P.calculée	0,242	0,240	0,239	0,239
Edmister	0,24	0,234	0,224	0,221
Lee kesler	0,239	0,231	0,220	0,216
Chitour et al	0,241	0,233	0,224	0,220

Tableau (V.22) : Facteurs de compressibilités critiques (Zc) calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
Zc F. P.calculée	1,31	0,45	1,22	1,22
Edmister	1,75	3,03	0,22	0,22
Lee kesler	2,59	4,29	6,73	8,24
Chitour et al	1,41	3,38	5,16	6,81

Tableau (V.23) Ecart enregistré pour les fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition

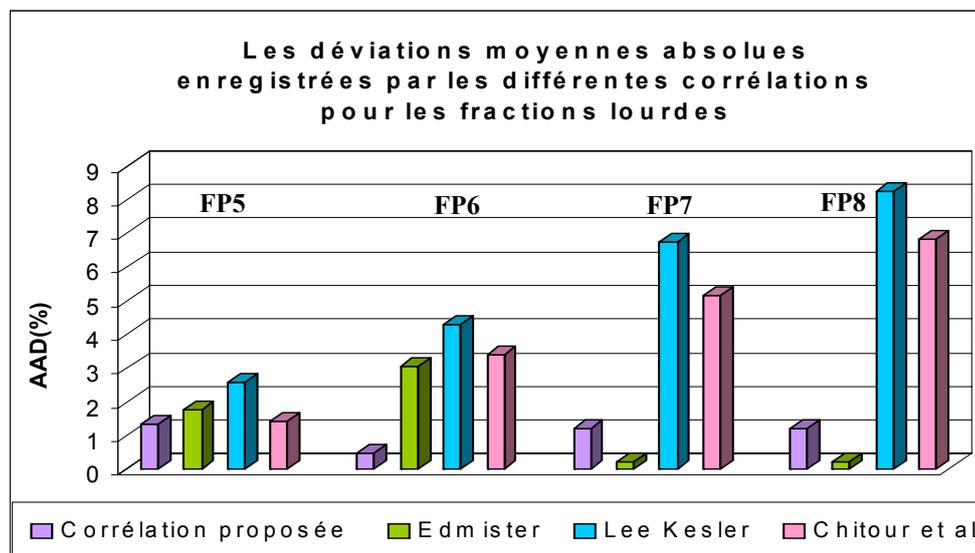


Figure (V.23) : Représentation graphique des %AAD pour les Zc en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

Interprétation des résultats :

En se basant sur la méthode de la température d'ébullition des la fractions pétrolières lourdes étudiées; nous constatons que les écarts obtenus par notre corrélation sont faibles et très acceptables pour le calcul du facteur de compressibilité critique, la corrélation d'Edmister donne des écarts faibles pour la 7^{ème} et la 8^{ème} fraction pétrolière et les écarts obtenus par les corrélations de Le kesler et Skander, Souahi, Chitour sont relativement élevés.

CONCLUSION GENERALE

La présente étude vient enrichir la liste des corrélations existantes dans la littérature qui vise à approcher les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures purs, les mélanges, et les fractions pétrolières.

Nous avons établi deux nouvelles corrélations avec interaction, basées sur le principe de contributions de groupes, pour l'estimation de deux propriétés physiques du pétrole très importantes dans l'industrie du raffinage, à savoir : **le facteur acentrique et le facteur de compressibilité critique.**

La base de ce travail a nécessité la démarche suivante :

- Une collecte bibliographique des données.
- La définition des groupements structuraux et les termes d'interactions pour chaque molécule collectée.
- La sélection d'une équation, parmi vingt autres, qui présente le plus faible écart par rapport aux données de références.
- La comparaison des équations que nous avons sélectionnées avec celles recommandées dans la littérature pour les hydrocarbures purs.

Nous avons constaté que chaque équation proposée, présente de faibles écarts par rapport aux données de référence. Ces écarts sont pour la plus part des cas inférieurs à ceux enregistrés par d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

Notre premier objectif étant réalisé, nous nous sommes intéressé en second lieu, à l'application de ces corrélations aux mélanges binaires et ternaires, de compositions connues ; les écarts obtenus par rapport à des valeurs de référence sont tout à fait recevables.

En dernier lieu, nous avons appliqué les corrélations établies aux fractions pétrolières; d'après les résultats, nous avons constaté que pour les fractions légères et moyennes étudiées, les écarts enregistrés par rapport aux données de références, semblent toutes acceptables dans la majorité des cas et pour les fractions lourdes, les écarts sont un peu plus élevés, de plus, l'hypothèse d'additivité des propriétés ainsi que l'hypothèse des pseudocomposants que nous avons adoptées pour appliquer les nouvelles corrélations, semblent toutes acceptable dans les cas étudiés.

L'avantage de nos corrélations proposées réside dans le fait, qu'il suffit de connaître la structure moléculaire des hydrocarbures purs, pour déterminer les deux facteurs de formes, principalement utilisés pour la détermination des propriétés physiques des fluides réels.

CONCLUSION GENERALE

Nos méthodes proposées possèdent un grand intérêt pratique car elles permettent d'éviter le recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables.

La disponibilité des résultats expérimentaux permettra de valider ces méthodes qui restent cependant aussi « utilisables » que celles proposées dans la littérature ,et qui gardent tout leur intérêt lorsque des valeurs de propriétés approximatives sont requises.

Une suite possible à notre travail, consistera à l'estimation du facteur de compressibilité critique des hydrocarbures purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières, par une corrélation de contribution de groupes sans interactions, afin de valider notre corrélation.

Bibliographie

- [1]. **Techniques de l'ingénieur**, traité Constantes physico-chimiques. Constantes physiques des fluides purs : POINTS CRITIQUE ; METHODES D'ESTIMATION. (2003).
- [2]. **C.E. Chitour**, Raffinage du pétrole, tome 1, édition OPU, (1983).
- [3]. **C.E. Chitour**, Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières, tome 2 Raffinage Thermodynamique des fluides réels, tome2, édition OPU, (1998).
- [4]. **C. E. Chitour**, Raffinage les propriétés thermiques. Tome3, édition OPU,(1999).
- [5]. **Jean-Pierre Wauquier** .Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication. Institut français du pétrole, édition Techniq, (1994).
- [6]. **W.C.EDMISTER**, applied Hydrocarbon Thermodynamics,Part 1,Pet.Ref.37,173,(1958).
- [7]. **B.I.LEE,M.E. KESLER**,AIChE J.,21(3),510,(1975).
- [8]. **H.M.LIN et K.C.CHAO**,AIChE J. Vol30,n°6,981(1884).
- [9]. **S.WATANASIRI, V.OWENS, K.E.STARLING**, Ind.Eng.Chem.Process.Design., Vol 12, N°3 (1973).
- [10]. **C.H.CHEN,M.V.DINIVAHU,C.Y.J.ENG**, Ind. Eng. Chem.Res., 32,241-244(1993)
- [11]. **M.R.RIAZI,T.A.A.L-SAHHAF**, Ing.Eng.Chem.Res., 34, 4145-4148 (1995).
- [12]. **N. Skander**, Contribution a la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes. Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, génie chimique, (1997).
- [13]. **N.SKANDER, F.SOUAHI et Chitour**, 1^{er} Congrès Algérien de Génie des procédés (CAGEP 1), Alger, Déc.1996.
- [14]. **J.Vidal** .Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Edition Technip, Paris, (1997)
- [15]. **X.Normand A. Treil** L'industrie du raffinage du pétrole. Tome 1, édition TECHNTP, (1985).
- [16]. **P. Wuithier**. **Le pétrole** : raffinage et génie chimique. Tome 1. Edition techniq, (1972).
- [17]. **P.Henrion, P.Picard** .Analyse des pétroles bruts. Institut français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).

- [18]. **R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood**, «the properties of gases and liquids », 3^eédition Mac Graw Hill, (1977).
- [19]. **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, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, P.F.E, génie- chimique, (2001).
- [20]. **A.L.LYDERSEN**, “Estimation of critical properties of organic compounds by the method of group contribution” , University of Wisconsin, Engineering Experiment Station, Report n°3, Madison, Wis. (1955).
- [21]. **I.CSANCHEZ**, « Critical properties, potential force constants, and structure of organic molecules » ,Aiche journal, vol 31, n°9, (1985).
- [22].**W.C.EDMISTER**, PET.REFINER, 37(4), Avril (1958).
- [23]. **Joback, K.G.** (1984). S. M. Thesis in chemical engineering.
- [24]. **Skander, N. et Chitour, C.E.** (2002) Revue Oil & Gas Science and Technologie, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 57, 4, 369-376.
- [25]. **A. Adamou1, N. Skander2 and C.E. Chitour** Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 59 (2004), No. 3, pp. 297-302 Copyright © 2004, Institut français du pétrole.

Sites Internet : «google, ...»