

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

*ETABLISSEMENT D'UNE NOUVELLE CORRELATION DE
CONTRIBUTION DE GROUPES POUR LA PREDICTION DE
LA CHALEUR SPECIFIQUE DES HYDROCARBURES PURS
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE*

Proposé par :

**Prefesseur C.E.CHITOUR
Dr N.SKANDER**

Etudié par :

**Mr A.CHALABI
Mr M.ABOUAAHI**

PROMOTION JUIN 2006

ENP, 10 AVENUE HASSAN BADI EL-HARRACH, ALGER

Cette étude est réalisée dans le cadre des activités de recherche du laboratoire de valorisation des énergies fossiles sous la direction du Professeur C.E. CHITOUR

Composition du jury :

Président : Mme CHARCHARRI
Examineur : Mr SLATNIA
Promoteur : Pr C.E.CHITOUR
Co- promoteur : Dr N.SKANDER

Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour nous avoir donné, l'esprit et les moyennes pour arriver à ce stade de connaissance, nous prions pour que nous restions fidèles à lui.

Nous remercions nos parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier leurs vie pour nous permettre de gagner la notre, nos frères et sœurs qui ont été toujours à nos cotés durant tout notre parcours et nos amis pour leur aide et leurs encouragements.

Nous tenons à exprimer toute nos gratitude à Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR, pour nous 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.

Nous adressons nos remerciement particulières et sincères à Dr. Nachida SKANDER de nous avoir prodigué ses connaissances, nous avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements.

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de juger ce modeste travail et pour l'honneur qu'ils nous ont fait en président cette soutenance.

Nos remerciements vont aussi, à M^{lle} REBAS, qui n'a économisé aucun effort pour nous soutenir et nous aider.

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

NOTATIONS

AAD : déviation absolue moyenne
TV : tension de vapeur
TS : tension superficielle
PA : point d'anniline
T_C : température critique
T_{cm} : température critique du mélange
T_{ci} : température critique du constituant i
T_{pc} : température pseudo critique
P_c : pression critique
P_{cm} : pression critique du mélange
P_{PC} : pression pseudo critique
P : pression en mmHg
P_{vap} : pression de vaporisation
T_{eb} : température d'ébullition
H_v : chaleur latente de vaporisation
R : la constante des gaz parfaits
K_{UOP} : facteur de caractérisation de Watson
d₂₀ : densité à 20 °C
n₂₀ : indice de réfraction à 20 °C
I : indice de corrélation
MM : masse molaire
SpGr : specific-gravity
C_P : capacité calorifique à pression constante
C_{Pm} : capacité calorifique du mélange
C_{Pi} : capacité calorifique du constituant i dans le mélange
C_{Pfp} : capacité calorifique de la fraction pétrolière

Lettres grecques :

θ : propriété qui désigne dans notre cas les trois constantes A, B et C de l'équation polynomiale de C_p
ρ : masse volumique
ω : facteur acentrique

Indices :

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

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre 1: Fractionnement, composition, mesures expérimentales, et estimation des Pétroles bruts et des coupes pétrolières

| | |
|---|----|
| I.1 Introduction..... | 2 |
| I.2 La formation du pétrole..... | 3 |
| I.3 Les méthodes d'analyse et de séparation des pétroles bruts..... | 3 |
| II.3.1 La Distillation..... | 3 |
| I.4 Les méthodes physiques d'analyse et de séparation des pétroles bruts..... | 6 |
| I.4.1 Les méthodes chromatographiques d'analyse des bruts et des fractions pétrolières..... | 7 |
| I.4.2 Les méthodes spectroscopiques d'analyse des bruts et des fractions pétrolières..... | 8 |
| I.4.2.1 Couplage spectrométrie de masse- chromatographie..... | 8 |
| I.5 Les méthodes physique et chimique d'analyse..... | 9 |
| I.5.1 Les méthodes physiques d'analyse..... | 9 |
| I.5.1.1 Les méthodes spectrographiques..... | 9 |
| a)- La spectrométrie infrarouge..... | 9 |
| b)- La spectrométrie ultraviolet..... | 10 |
| c)- La résonance magnétique nucléaire..... | 11 |
| I.5.2 Les méthodes chimiques de séparation..... | 13 |
| I.6 Composition des bruts et des produits pétroliers..... | 13 |
| I.7 Méthodes de détermination de la composition des fractions pétrolières..... | 16 |
| I.8 Classification des pétroles bruts..... | 18 |

Chapitre II : Estimation des propriétés des hydrocarbures purs et leurs mélanges et Des fractions pétrolières.

| | |
|--|----|
| I. Introduction..... | 19 |
| II. Lois des états correspondants..... | 19 |
| II.1. Les corrélations propriétés- structure..... | 19 |
| II.2. Fondement thermodynamique..... | 21 |
| III. Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et leurs mélanges et les fractions pétrolières..... | 22 |
| III.1. Les propriétés thermiques..... | 22 |
| III.2. Les propriétés optiques..... | 29 |
| III.3. Les propriétés critiques..... | 32 |
| III.4. Propriétés de transport..... | 38 |
| III.5. Les propriétés spécifiques..... | 45 |
| III.6. Les propriétés thermodynamiques..... | 47 |
| III.6.1 La chaleur spécifique..... | 48 |
| VI. Conclusion..... | 56 |

Chapitre III : Méthodes de contribution de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique des hydrocarbures purs.

| | |
|--|----|
| I. Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupe pour la prédiction de la capacité calorifique..... | 57 |
| I.1. Introduction..... | 57 |
| I.2. Démarche suivie..... | 57 |
| I.2.1. 1 ^{ère} étape : Collecte des données..... | 57 |
| I.2.2. 2 ^{ème} étape : Définition des groupement structuraux..... | 57 |
| I.2.3. 3 ^{ème} étape : Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée..... | 58 |
| I.3. Les équations proposées pour le calcul de la capacité calorifique..... | 60 |
| I.4. Conclusion..... | 71 |

Chapitre IV : Application de la corrélation établie au calcul des propriétés des mélanges Simples et des fractions pétrolières.

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction..... | 72 |
| II. Application aux mélanges simples..... | 72 |
| II.1. mélanges binaires..... | 72 |
| II.2. mélanges ternaires..... | 74 |
| II.3. mélanges multiconstituants..... | 75 |
| III. Application aux fractions pétrolières..... | 77 |
| III.1. fractions pétrolières légères..... | 78 |
| III.2. fractions pétrolières moyennes..... | 81 |
| III.3. fractions pétrolières lourdes..... | 83 |
| Conclusion générale..... | 86 |

INTRODUCTION GENERALE

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des fluides (notamment des hydrocarbures), sont essentielles à l'ingénieur de procédés car elle lui permet de spécifier, dimensionner ou vérifier le fonctionnement des différents équipements d'une unité de fabrication.

Ces paramètres sont en général obtenus par le biais de méthodes expérimentales. Cependant, les limitations que présentent ces dernières, à savoir un temps de manipulation long et des équipements onéreux, font que l'ingénieur a souvent recours aux corrélations et aux méthodes graphiques pour accéder rapidement à ces paramètres.

Le but de ce travail est de proposer un ensemble de méthodes permettant le calcul d'une propriété thermodynamique (capacité calorifique) des corps purs et des mélanges de corps purs rencontrés dans l'industrie du pétrole, composé d'hydrocarbures de différente nature.

En dépit de développement considérable de la thermodynamique et des théories moléculaires, la plupart des méthodes aujourd'hui utilisées sont empiriques et leur 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 et qui ne sont qu'estimatives.

Parmi les corrélations existantes les méthodes dites de contribution de groupes sont largement utilisées et continuent à faire l'objet de nombreux travaux. Ces méthodes ont pour objectif principal de rapporter les propriétés des corps purs à leurs structures moléculaires. Leurs formes et leurs précisions sont assez variées et dépendent principalement du choix des groupements structuraux et de la relation mathématique choisie pour représenter les données expérimentales.

Donc en se basant sur cette dernière méthode nous avons établi de nouvelles corrélations qui permettent de calculer la capacité calorifique des hydrocarbures liquides et de leurs mélanges ainsi que les fractions pétrolières, en fonction de la température

Chapitre I :

**Fractionnement, composition,
mesures expérimentales, et
estimation des pétroles bruts et des
coupes pétrolières.**

I.1. introduction : [1]

Le feu constitue sans nul doute, l'une des grandes conquêtes de l'humanité, et de tout temps, le feu provenant de causes naturelles a exercé une fascination quasi magique sur les populations primitives. Ce feu qui donnait l'apparence de la vie, et dont l'origine était connue de quelques inités, semblait être une manifestation de la divinité et un signe de son omniprésence, dans le temps et dans l'espace.

C'est ainsi que le "culte du feu" dont J.H. Rosney Aine a décrit l'épopée à l'époque de la préhistoire dans un célèbre ouvrage : "la guerre du feu" ne s'est nulle part bien implanté que dans les zones pétrolières et gazières.

Il y a certainement beaucoup plus de cinquante siècles que le pétrole et le gaz naturel sont connus dans le monde. Cela n'a rien d'étonnant puisque certains gisements du moyen orient étaient presque à fleur de sol et dégageaient en abondance et en permanence des gaz inflammables bien faits pour les signaux, ce furent les fameux "feu éternels" delà presque d'Apcheron au Caucase et aussi "feu perses".

Le mot "pétrole" composé à partir des deux mots latins Petra et oléum, signifie littéralement "huile de pierre" cette matière organique se trouve en effet dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide ; il existe également sous forme gazeuse ou solide.

Selon les gisements, il présente une grande variété, entre le gaz naturel, constitué principalement de méthane, et des formes solides ou semi-solides comme l'asphalte et les bitumes, en passant par toutes les formes intermédiaires liquides.

Le pétrole et le gaz naturel sont actuellement les matières premières énergétiques les plus utilisées, notamment sous forme de carburants, de médicaments, de matières plastiques ou même de cosmétiques. Aussi le pétrole est-il devenu, depuis un siècle, un produit stratégique qui a été l'enjeu de nombreux conflits.

L'histoire a retenu un nom, un lieu et une date pour le premier forage du pétrole : le colonel Drake, Titusville en Pennsylvanie, 1859. Pourtant, l'histoire humaine du pétrole et des hydrocarbures en général, n'a pas de commencement bien défini. Quelques rappels attiseront notre curiosité et notre réflexion désigné sous bien des noms, il fut associé au feu, voire à l'enfer, sous le nom de : fiente de diable.

Son utilisation a toujours été liée à des actes majeurs de la vie de l'homme : religion, magie, guerres, médecine, grandes découvertes, industrie et techniques. L'histoire des civilisations passées nous fait dire que le pétrole était présent partout.

Toutes l'ont connu et employé, du bitume de l'Ancien Testament qui servit, dit-on, à calfeutrer l'arche de Noé, à l'or noir du XIX^{ème} siècle, en passant par les « pêcheries de bitume », de la mer morte, données à Cléopâtre par Marc Antoine, et la mummy des arbres chère aux alchimistes du moyen âge.

Sa composition reflète la complexité de la matière vivante avec à peine quelques simplifications : le pétrole en effet ne possède que peu de deux éléments essentiels de la matière vivante : oxygène et azote. On sait qu'il est fondamentalement un mélange d'hydrocarbures : avec le pétrole, la nature joue sur deux notes seulement, carbone et hydrogène, une extraordinaire symphonie chimique; une symphonie, il est vrai, ou quelques atomes de soufre

apportent des fausses notes à l'oreille du raffineur, car cet élément est source de nuisances diverses.

I.2. La formation du pétrole [13]

Le kérogène.

Le pétrole s'est formé sous la surface de la Terre à la suite de la décomposition d'organismes marins (le plancton). Il y a plusieurs millions d'années, d'innombrables végétaux, micro-organismes et espèces planctoniques, vivaient dans les océans. Lorsque les générations successives mouraient, leurs restes se déposaient au fond des océans. Pendant des millions d'années, ils s'accumulèrent et se mélangèrent à la boue et au limon, pour former des couches de sédiments riches en matières organiques, le kérogène.

L'accumulation continue de sédiments enfouit ces couches organiques à de grandes profondeurs; sous l'effet de la compression, celles-ci se transformèrent en roches qui devinrent des réservoirs de pétrole. Les roches contenant la matière première du pétrole sont appelées «roches mères». L'épaisseur de ces couches sédimentaires augmentant, la température s'éleva, entraînant une transformation des matières organiques d'origine en substances plus simples, les hydrocarbures, composés de carbone et d'hydrogène.

Les conditions de formation sont donc : Pression, Haute température, absence d'oxygène. La transformation des matières vivantes en pétrole prend plusieurs millions d'années. Ainsi se constitua le pétrole.

Migration et pièges.

Le pétrole, léger, a naturellement tendance à remonter vers la surface. Lorsque cela est possible, il s'échappe sous forme de suintements. Contrairement à une croyance très répandue, un réservoir de pétrole n'est pas un immense lac souterrain. Il s'agit bien souvent d'une roche apparemment solide mais très poreuse. En se déplaçant d'un pore à l'autre ou en s'écoulant par des fractures, le pétrole migre lentement vers la surface. Lorsqu'il rencontre une couche de roche imperméable, une accumulation se forme.

Le plus courant des «pièges à pétrole» est l'anticlinal, qui résulte du plissement convexe de roches stratifiées. Sous le dôme ainsi formé, on peut trouver du pétrole, prisonnier d'une couche rocheuse imperméable. Le gaz s'amasse à la partie supérieure, tandis que la roche réservoir située sous le pétrole est remplie d'eau.

Si l'on fore un puits pour percer la roche imperméable, on peut alors ramener le pétrole à la surface. L'exploration pétrolière consiste essentiellement à repérer les sites susceptibles, de par leur structure géologique, de retenir du pétrole ou du gaz. [13]

I.3. Les méthodes d'analyse et de séparation du pétrole brut :

I.3.1. Distillation : [2]

La distillation est un procédé de séparation, d'une phase liquide et d'une phase vapeur, qui permet d'obtenir à partir d'un mélange de plusieurs constituants des fractions différentes par une ou plusieurs de leurs propriétés physiques, on utilisant la chaleur comme agent de séparation.

On distingue les distillations préparatives destinées à des fractions pour des analyses ultérieures et les distillations analytiques non préparatives 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, caractérise la volatilité du produit. Dans le même ordre d'idée, on peut simuler une distillation par chromatographie en phase gazeuse. Tout comme en raffinerie, la distillation en laboratoire est très souvent la toute première opération à être menée, puisque c'est celle qui donnera les rendements en différentes coupes : essence, kérosène, etc. Et permettra ultérieurement la détermination des caractéristiques de ces coupes.

a. Distillation préparative de laboratoire : (Distillation TBP)

Elle fait l'objet de la méthode ASTM D 2892 et correspondant à une technique de laboratoire, définie pour une colonne de 15 à 18 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5.1, et est connu sous le nom de TBP (true boiling point).

Elle s'applique au pétrole brut 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.

La charge peut varier de 0.5 à 30 litre. Elle permet :

- De recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et un résidu.
- La détermination des rendements des coupes à la fois en poids et en volume.
- Le tracé d'une courbe de distillation représentant la température en fonction soit du % poids soit du % volume recueilli.
- L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite (jusqu'à 2 mmHg = 0.266 kPa).

En effet, au-delà d'une température de 320-340°C dans le bouilleur, on assiste au début de craquage thermique du résidu. Si l'on arrête alors la distillation, le résidu contenu dans le bouilleur constitue le résidu atmosphérique. Pour pouvoir continuer la distillation celle-ci est alors conduite sous vide, ce qui permet de réduire la température dans le bouilleur.

La distillation est ainsi conduite jusqu'à un point d'ébullition correspondant, si l'opération est conduite à la pression atmosphérique, à 535°C environ. Le résidu dans le ballon constitue le résidu sous vide (RSV).

Il existe des appareils commerciaux qui passent automatiquement de la distillation atmosphérique à la distillation sous pression réduite, la courbe finale exprimant la température à pression atmosphérique en fonction du % poids ou volume recueilli.

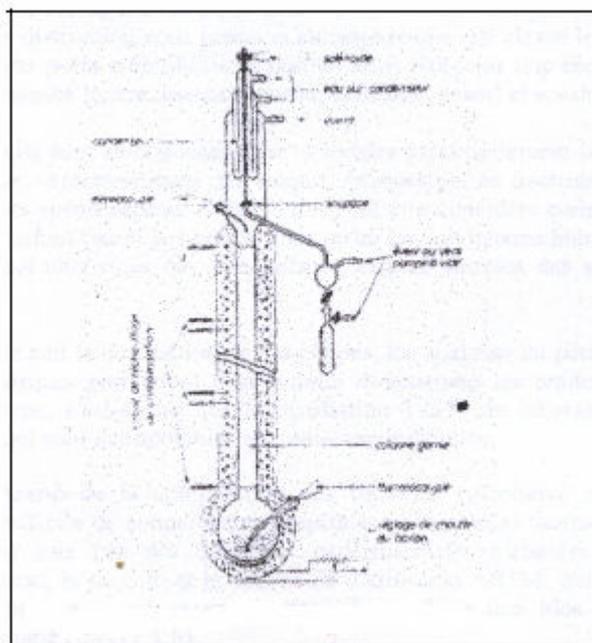


Figure (1.1) : Appareil de distillation TBP

b. Distillation non préparative : (distillation ASTM)

Produits dont les points d'ébullition s'étende de 0 à 400°C :

La distillation correspond à la méthode ASTM D 86 (NF M 07-002).

Cette méthode s'applique à la distillation des essences, des kérosènes, des fuels et des produits pétroliers similaires.

La prise d'échantillon est de 100 ml ; les conditions de distillation sont précisées en fonction de la nature de l'échantillon. On observe simultanément la lecture de la température et de volume condensé (chaque 5ml) ; les résultats du teste sont calculés et reportés sous la forme température d'ébullition en fonction du volume distillé. **Figure (1.2) :**

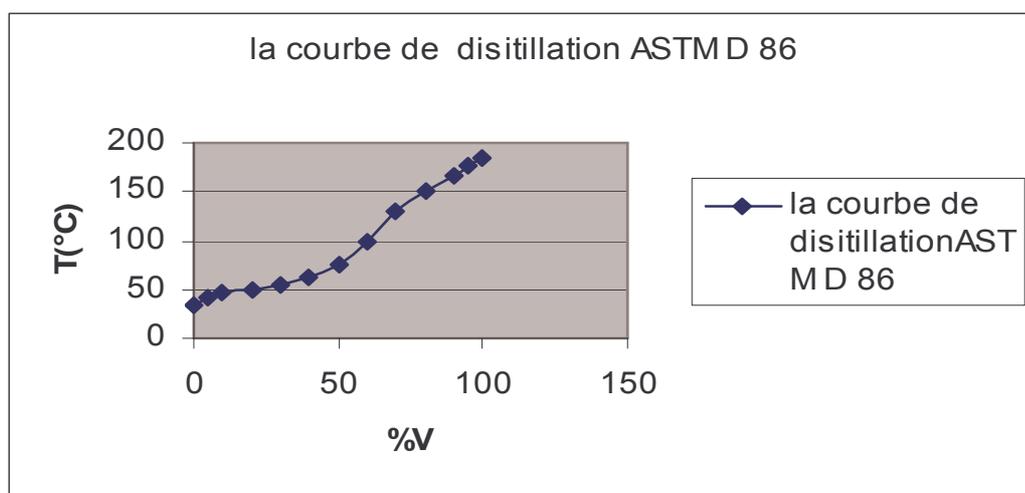


Figure (1.2) : la courbe de distillation ASTM D 86

Fraction lourdes :

Comme nous l'avons vu pour la distillation TBP, on ne peut pas chauffer au-delà de 320-340°C, à pression atmosphérique un produit pétrolier, sans provoquer un craquage de ses molécules. Pour cette raison, la distillation analytique des fractions lourdes s'effectue selon la méthode ASTM D1160, qui concerne la détermination des produits pétroliers qui peuvent être partiellement ou complètement vaporisés à une température maximum de 400°C pour des pressions de 50 à 1 mmHg (6.55 à 0.133 kPa).

L'échantillon est distillé à des températures prédéterminées et très précisément contrôlées, dans ces conditions procurant approximativement un fractionnement de un plateau théorique.

La présentation des résultats consiste en une courbe de distillation reliant le volume distillé au point d'ébullition, corrigé pour être ramené à la pression atmosphérique.

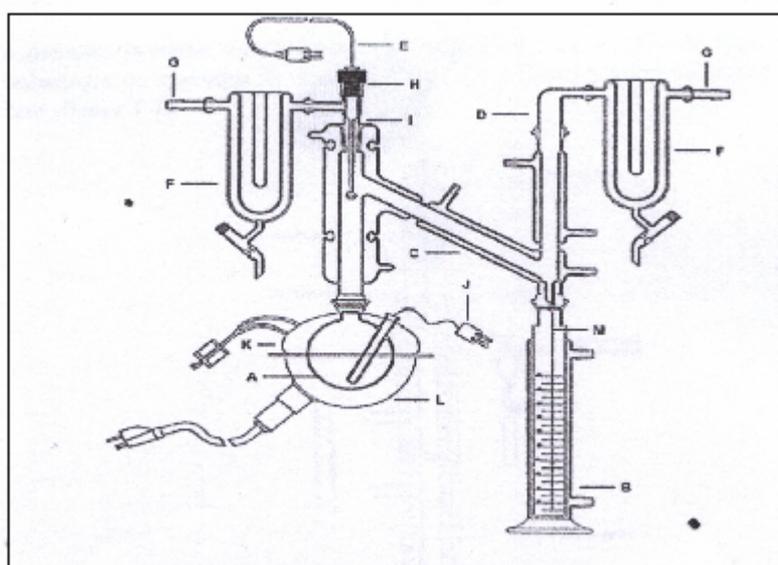


Figure (1.3) : Appareil de distillation ASTM

c. La distillation simulée par chromatographie phase gazeuse :

La stabilité des colonnes en CPG haute température est un paramètre important pour l'analyse de routine. Une des principales applications dans ce domaine est la distillation simulée utilisée notamment pour la caractérisation des produits pétroliers. Cette méthode permet d'établir la courbe de distillation donnant la fraction massique en fonction de la température d'ébullition, à partir d'un profil chromatographique de l'échantillon et d'une courbe d'étalonnage reliant les temps de rétention des normales paraffines à leurs température d'ébullition. La maîtrise de cette analyse implique de suivre le niveau de la dérive de la ligne de base à la fin de l'analyse et la variation des temps de rétention afin de déterminer la fréquence d'analyse des blancs de colonne et du mélange de calibration. La possibilité d'effectuer ce type de méthode en routine dépend donc directement de la stabilité thermique des colonnes. [13]

I.4. Caractérisation des pétroles et des coupes pétrolières par les méthodes physiques d'analyses :

Si la distillation et les essais normalisés fournissent une bonne évaluation des qualités des pétroles bruts et des coupes pétrolières, les méthodes physiques d'analyses viennent compléter leur caractérisation par une analyse moléculaire détaillée, très utile dans l'interprétation des

dosage les hydrocarbures aromatiques et leur répartition en mono, di et polyaromatiques dans les coupes de type gasoil. Pour les coupes lourdes (résidu atmosphérique, sous vide et distillation sous vide), la méthode d'analyse SARA (saturés, aromatiques, Résines et Asphaltènes) est couramment pratiquée. [2]

La CPG est également utilisée pour simuler la distillation des pétroles bruts et des coupes pétrolières. C'est une technique qui remplace avantageusement les méthodes de distillation traditionnelles pour le contrôle rapide du rendement en produits. Elle permet en effet de déterminer le pourcentage poids de matière distillée en fonction du point d'ébullition des coupes pétrolières. De nos jours, ce type d'analyse a été rendu automatique par l'introduction de l'outil informatique qui a facilité l'acquisition et le traitement des données chromatographiques.

En plus de ces méthodes, les techniques de couplage de la chromatographie à d'autres méthodes d'analyses telles que la spectrométrie de masse les méthodes spectrales, constituent des outils analytiques très performants notamment pour l'analyse des coupes lourdes.

I.4.2. Les méthodes spectroscopiques d'analyse des bruts et des fractions pétrolières.

I.4.2.1. Caractérisation par la spectrométrie de masse et le couplage chromatographie-spectrométrie de masse :

Le couplage chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor, et ce couplage est très utile. Si on fait, la seule technique qui permet de séparer la plupart du temps, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

En spectrométrie de masse (SM), les molécules sous forme gazeuse, sont ionisées et fragmentés, les différents fragments sont ensuite détectés en fonction de leur rapport masse sur charge.

Dans le domaine pétrolier, cette technique est utilisée : soit en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse à des fins d'identification (cas des spectrométries quadripolaires) ; soit seule, pour une analyse par famille d'hydrocarbures de nombreuses coupes pétrolières jusqu'aux distillat sous vide (cas des spectrométries avec secteur magnétique).

Cette technique de couplage est la principale technique d'identification. Des équipements de plus en plus sophistiqués permettant des mesures à haute résolution.

L'identification devient facile par l'utilisation des systèmes informatisés contenant des bibliothèques contenant des milliers de spectres de masse. Cette technique a apporté une contribution essentielle à l'analyse des hydrocarbures pour l'analyse détaillée des carburants.

Concernant les distillats moyens ou l'analyse détaillée est impossible, en alliant la séparation par point d'ébullition et par carbone de la CPG à l'analyse par famille de la SM, il est possible d'avoir accès à la répartition par carbone de l'analyse par familles chimiques.

Enfin, le couplage CPG/SM a marqué une étape importante en géochimie pour le suivi des marqueurs dans les huiles et également dans les analyses relatives aux problèmes de pollution.

I.5. Les méthodes physiques et chimiques de séparation :

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption : par exemples, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate diméthyle, par l'aniline, etc. : elles font aussi l'objet de normes d'analyse, à titre d'exemple la norme américaine A.S.T.M : D936-55 (Aromatic hydrocarbons in oil-free Gasolines by Silique Gel Adsorption). [12]

I.5.1. Les méthodes physiques :

Elles sont les plus pertinentes et les plus répandues. Ces méthodes concernent les propriétés optiques ; elles sont destinées non seulement à déterminer les quantités d'arènes, de cyclo-alcanes dans un produit donné, mais aussi à examiner les compositions hybrides du point de vue de leur teneur en différentes unités structurales (noyaux aromatiques et alicycliques, substituants alcoyles. Cela se fait au moyen de différentes techniques. [12]

I.5.1.1. Les méthodes spectrographiques : [2]

Les méthodes spectrographiques reposent sur les propriétés optiques. Ces méthodes occupent depuis quelques années une place prépondérante dans le domaine de l'analyse.

Elles peuvent être classées selon le type de spectres utilisés.

a. Spectrométrie infrarouge :

Le spectre infrarouge (IR) se situe en énergie entre le visible et les micro-ondes, ce qui correspond à des longueurs d'ondes comprises entre 0.8μ et 400μ . Lorsqu'une radiation infrarouge rencontre une molécule, on observe, pour certaines longueurs d'ondes, une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre infrarouge est représenté par un graphe qui donne le pourcentage d'énergie en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence, l'analyse et l'interprétation de ces spectres permet d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures moléculaires et de faire des mesures quantitatives de concentration parmi les applications de la spectrométrie infrarouge l'analyse fonctionnelle qui repose sur la notion de fréquence de groupe qui permet de détecter les différents motifs élémentaires.

La caractérisation des coupes pétrolières par cette technique, est basée sur la détermination de la répartition par type de carbone. Cette méthode, établie par Brandes en 1958, consiste à mesurer l'absorbance à 1600 cm^{-1} due au vibration de valence carbone-carbone dans les cycles aromatiques et à 720 cm^{-1} dues aux déformations des enchaînements paraffinique, lesquelles sont directement corrélées respectivement à la concentration en carbone aromatique et en carbone paraffinique. Le pourcentage en carbone naphénique est déduit à partir des pourcentages des deux familles précédentes.

La **figure (1.5)** représente le spectre infrarouge d'une coupe pétrolière dont le point moléculaire est compris entre 290 et 500g/mol.

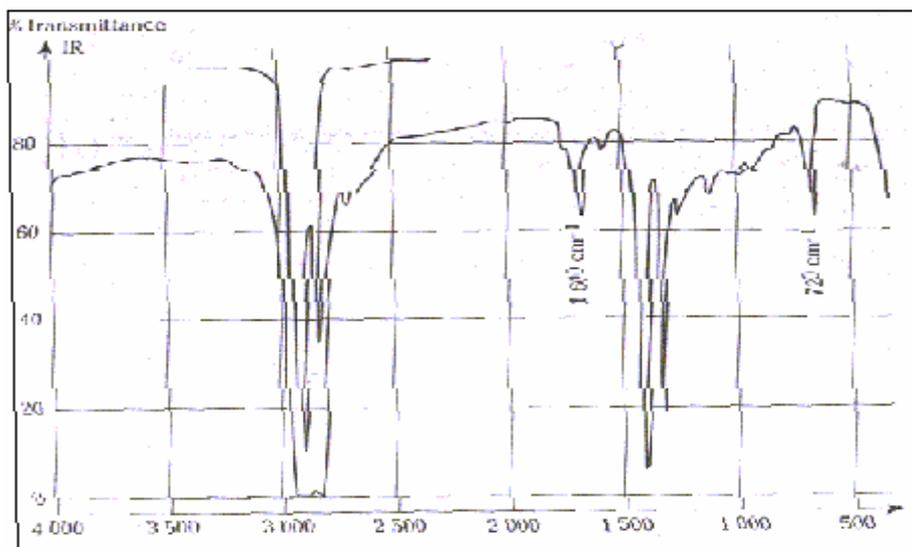


Figure (1.5) : spectre infrarouge d'une coupe pétrolière

b. Caractérisation par le spectre ultraviolet :

Dans le spectre de rayonnement électromagnétique, l'ultra-violet (U.V) se situe en énergie entre le rayon X et le visible, ce qui correspond à des énergies d'une centaine à quelques dizaines d'électrons-volte (longueur d'onde entre 180 et 400 nm). Ce rayonnement permet d'exciter les niveaux électroniques correspondant aux liaisons de type π et des liaisons conjuguées. Ainsi, dans le cas des produits pétroliers, seuls les molécules de types aromatiques donnent lieu à une absorption dans l'U.V, de même que les oléfines et dioléfines présentes dans les coupes issues des conversions moléculaires. De plus, la condensation des noyaux a pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Sur cette base, une méthode de dosage des mono, di et polyaromatiques dans les gasoils à partir des absorbances mesurées respectivement à 190, 220 et 260 nm a été développée par Burdett en 1955. Un exemple de spectre UV d'une coupe gasoil est donné sur la **Figure (1.6)**.

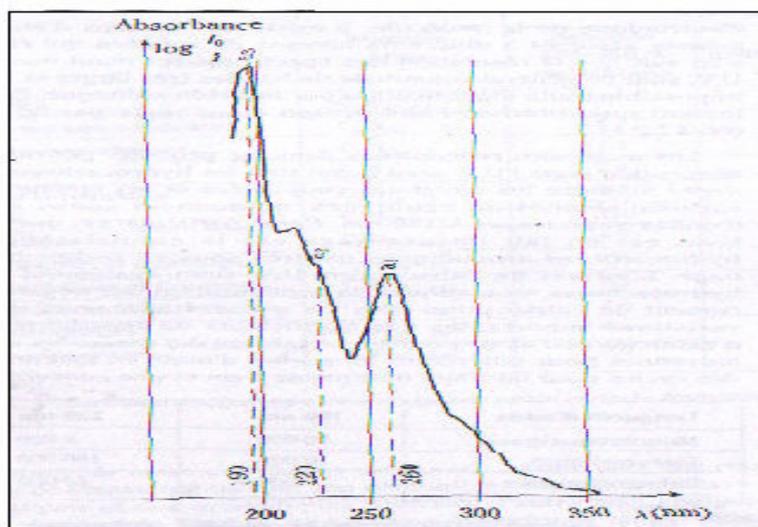


Fig (1.6) : spectre UV d'une coupe gaz-oil

C. Caractérisation par la résonance magnétique nucléaire :

La RMN est une méthode d'analyse structurel, basé sur l'étude de l'environnement du noyau. Cette technique concerne les transitions entre les états d'énergie du quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin et seuls certains noyaux, ceux qui possèdent un moment magnétique nucléaire non nul. Les noyaux qui ont à la fois un nombre de protons et de neutrons pairs ils ont un spin nul comme par exemple : le carbone 12, l'oxygène 16.

Puisque notre étude est basée sur les hydrocarbures, on va donc s'intéresse uniquement à l'hydrogène H^1 et à l'isotope 13 du carbone, qui tous les deux possèdent un spin nucléaire égale à $\frac{1}{2}$.

Ces noyaux qui ont un spin $1/2$ sont placés dans un champ magnétique B_0 ne peuvent s'orienter que selon deux direction (parallèle ou antiparallèle à la direction de B_0) auxquelles correspondent deux états énergétiques dans le champ magnétique. La différence d'énergie entre ces deux états est, pour un champ donné, caractéristique du noyau. Ainsi par exemple, dans un champ magnétique de 9,4 tesla, les fréquences de résonance du proton H^1 et de l'isotope C^{13} sont respectivement de 400,13 MHz et 100,6 MHz. Les différences d'énergies existantes dans un même noyau dues à l'environnement chimique du noyau, appelées déplacement chimique. La mesure de cette différence d'énergie se fait par une méthode de résonance. [11], [2]

RMN de l'hydrogène : [2]

Le déplacement chimique permettant d'identifier les différents protons présents dans une molécule. De plus, les signaux peuvent posséder une structure fine permettant d'ordonner les différents groupes identiques et d'élaborer plus facilement la structure. Cette information supplémentaire est donnée par l'interaction, sur le noyau examiné, des influences magnétiques des protons voisins qui constituent autant de dipôles magnétiques.

Dans les produits pétroliers de distillation directe des pétroles bruts, la RMN de l'hydrogène permet de déterminer les pourcentages de différents types d'atomes d'hydrogène :

- Le pourcentage d'hydrogène porté par les carbones des cycles aromatiques.
- Le pourcentage d'hydrogène porté par les carbones situés en position α de ces cycles.
- Le pourcentage d'hydrogène porté par les groupes méthyles (CH_3) situés en position γ et au delà des cycles aromatiques
- Le pourcentage d'hydrogène porté par les CH et CH_2 des chaînes en position β et au delà et les CH_3 en position β .

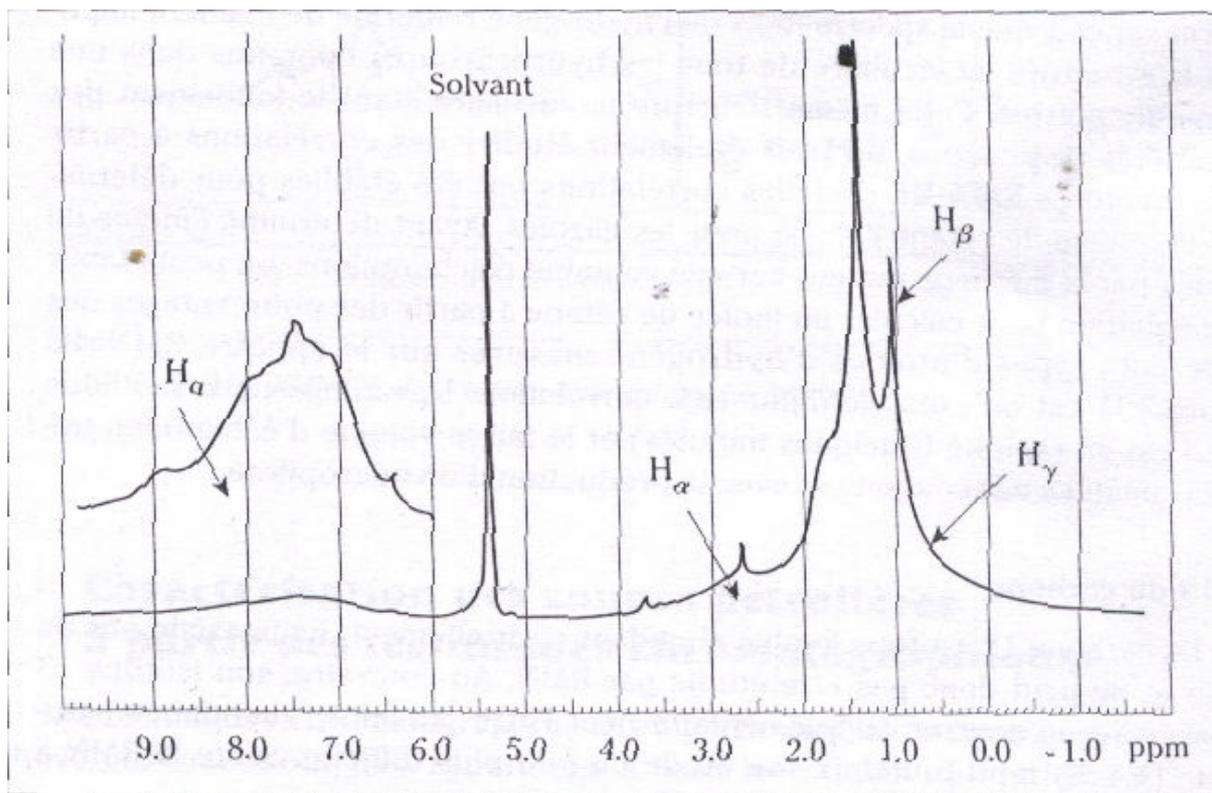


Figure (1.7) : RMN du Hydrogène

La RMN du carbone¹³ :

Avec la RMN du C^{13} , il est également possible de déterminer le pourcentage de carbone aromatique (quaternaire et CH), le pourcentage de carbone saturé (quaternaire et CH, CH_2 et CH_3), le facteur d'aromaticité = carbones aromatiques / carbones totaux, le rapport C/H des aromatiques et des saturés et l'indice de condensation moyenne des noyaux aromatiques.

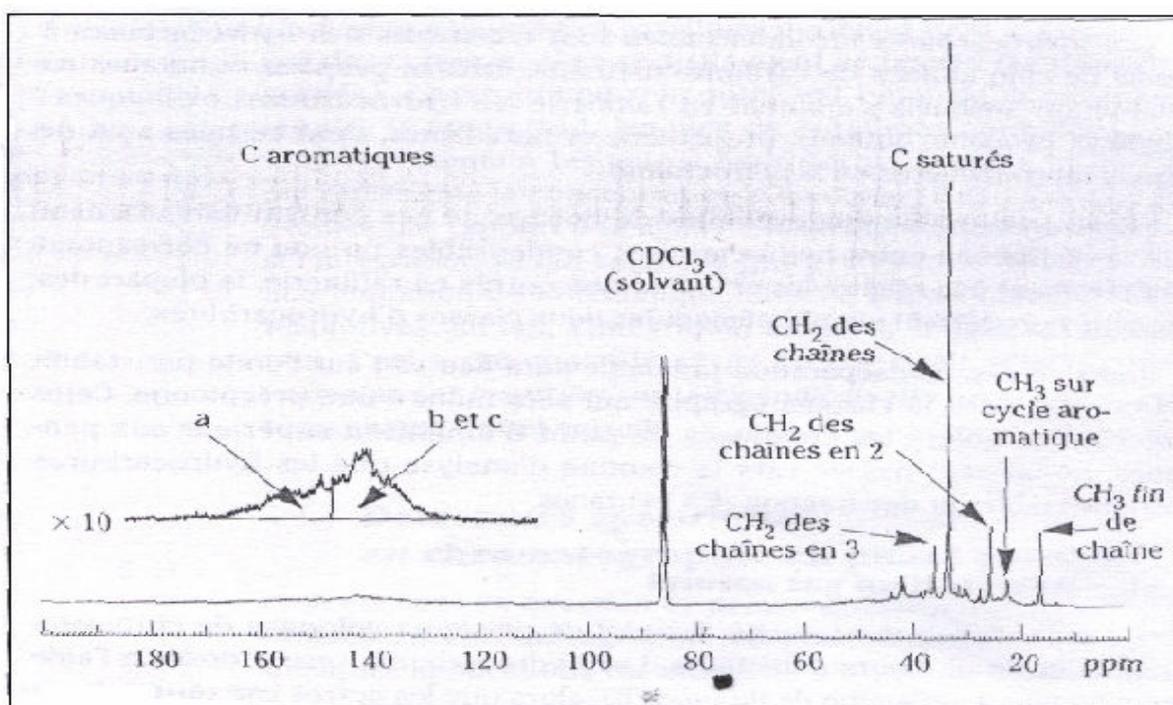


Figure (1.8) : RMN du Carbone

I.5.2. Les méthodes chimiques de séparation: [12]

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

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

I.6. Composition des bruts et des produits pétroliers : [2]

A. Constituants purs :

Les pétroles sont constitués par des mélanges de corps purs, mais ceux-ci sont très grand nombre et la difficulté de la description des différentes fractions croit avec le nombre d'atomes de carbone.

Ces mélanges sont essentiellement constitués des hydrocarbures, ou la fraction contenant les heptanes et plus lourds est relativement importante. L'identification de tous les constituants d'un pétrole brut en tant qu'hydrocarbures individuels est une tâche très ardue, voire impossible, lorsque les fractions deviennent de plus en plus lourdes.

A.1. Les hydrocarbures :

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

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

A.1.1. Hydrocarbures aliphatiques saturés (paraffine ou alcane) :

Ces hydrocarbures sont des composés saturés dans lesquels les atomes de carbones peuvent être structurés en chaînes droites ou branchées. Leur formule générale est C_nH_{2n+2} . Les chaînes droites sont dites des normales paraffines de formule développée : $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$

Leur point d'ébullition s'élève avec le nombre d'atomes de carbones. Dans les premiers termes, l'addition d'un atome de carbone augmente le point d'ébullition d'environ $25^\circ C$; cet incrément est ensuite plus faible. La masse volumique croit avec le poids moléculaire : 0,626Kg/l pour le pentane C_5 ; 0.791Kg/l pour le pentacosane C_{25} . Elle reste toujours inférieure à 1.

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

Exemple: isopentane $CH_3-(CH_3)CH-CH_2-CH_3$

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

Les composés du méthane au butane (C_1 à C_4) sont gazeux à température ambiante. A partir de n- C_5 atomes de carbone les composés sont liquides et au delà de 18 atomes de carbones, ils sont des solides. Les alcanes sont des composés qui présentent généralement une très faible réactivité. Les propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, point de fusion, etc.... des normales paraffines augmentent avec le nombre d'atomes de carbone.

Les iso-paraffines ont des propriétés (densité, température d'ébullition) inférieurs à celles des normales paraffines à même nombre d'atome de carbone.

A.1.2. Hydrocarbures cycliques saturés ou cyclanes (naphtènes):

Ce sont des composés cycliques saturés. Il y a cyclisation de tout ou partie de squelette carboné. Chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone. Leur formule générale est C_nH_{2n}

Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq (cyclopentane) ou six (cyclohexane) atomes de carbone.

A.1.3. Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés présentés en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence d'au moins d'un noyau aromatique leur confère des propriétés très remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylènes) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie (il contribuent également à augmenter l'indice d'octane d'une essence) alors que les homologues supérieurs sont en général néfastes (problèmes de l'environnement, de santé publique, de détérioration de l'activation des catalyseurs par leur capacité à former du coke...).

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

Dans ceux-ci, certains atomes de carbone de la molécule ne sont plus liés qu'à trois atomes, ce qui implique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

Compte tenu de cette double liaison, on rencontre une situation en isomères beaucoup plus complexe pour les oléfines que pour les familles précédentes.

Les dénominations "cis" et "trans." Signifient respectivement que les atomes d'hydrogènes sont du même côté ou opposés par rapport au plan perpendiculaire à celui de la double liaison.

Les oléfines ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut ou les produits de distillation directe (produits appelés straight run en anglais) mais peuvent être présents dans les recettes des procédés de raffinage, particulièrement dans les fractions provenant des procédés de conversion des fractions lourdes, que ces procédés soient thermiques ou catalytiques. Les premiers termes de cette famille sont également des matières de base très importantes de la pétrochimie (éthylène, propène, butènes...).

A.1.5. Autres hydrocarbures :

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

A.2. Composés autres que les hydrocarbures :

Dans cette catégorie entrent les molécules comptant d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène. On y distingue : les hétéroatomes (molécules soufrées, oxygénées et azotées). Et les organométalliques.

A.2.1. Composés organiques hétéroatomiques :

1. Les composés soufrés :

Le soufre est l'hétéroélément le plus réparti dans les pétroles bruts, sa concentration peut aller de 0.1 à plus de 8% en poids ; cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd).

Le soufre peut être présent sous forme inorganique : S élémentaire, hydrogène sulfuré H_2S , oxysulfure de carbone COS ou engagé dans les molécules organiques telles que : Les sulfures ($R-S-R'$), les disulfures ($R-S-S-R'$), les thiols ou mercaptans ($R-SH$), les thiophènes et leurs dérivés (benzothiophènes, di benzothiophènes).

La connaissance de ces produits est importante car ils sont nocifs à divers titres : odeur désagréable, production de SO_2 , par combustion, empoisonnement des catalyseurs. Sont aussi des produits très corrosifs. Nombre de procédés de raffinage ont pour but l'élimination des molécules soufrées.

2. Les composés oxygénés :

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles. Qu'on évalue en déterminant la quantité de KOH en milligrammes nécessaire pour neutraliser l'acide carboxylique dans un gramme de pétrole.

Les naphthènes et les aromatiques lourds peuvent contenir des atomes d'oxygène pour former des aldéhydes, cétones, ou des acides, alcools (dibenzofurane, phénol, acides carboxyliques ($R-COOH$)).

3. Les composés azotés :

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250 °C (lourdes) et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes. On trouve l'azote sous forme : amides (saturé ou aromatique), amines

($R-NH_2$, $R-NH-R'$, R_3-N), carbazoles et pyridines (azote basique). Ces composés peuvent donner un caractère basique aux produits pétroliers et constituer ainsi un poison pour les catalyseurs acides.

A.2.2. Les composés organométalliques :

Dans les fractions les plus lourdes tels que les résines et asphaltènes, se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le vanadium. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines ou le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni^{++} ou VO^+ .

B. Composés chimiquement mal définis :

Lorsque on s'adresse aux fractions les plus lourdes des pétroles, l'analyse est aujourd'hui impuissante à isoler et donc à caractériser parfaitement les molécules présentes. Faute de mieux,

l'analyse sépare ces fractions lourdes en différentes classes, conduisant ainsi à des définitions purement opératoires et non plus en termes de structures exactes.

B.1. Asphaltènes :

Ces produits sont des particules de type colloïdal, de couleur noirâtre (des solides noirs, brillants), leur masse moléculaire peut varier de 1000 à 10000. Ils sont constitués d'une accumulation de feuilles pyaromatiques condensées reliées par des chaînes saturées. Se sont présentés dans les pétroles bruts sous forme de suspensions.

Les Asphaltènes sont obtenues au laboratoire par précipitation à l'heptane normale, la partie soluble étant constituée par les maltènes.

Les Asphaltènes sont concentrés en hétéroéléments : Soufre, Azote, Nickel et vanadium leur teneur est très variable dans les pétroles. Dans toute l'industrie pétrolière, ils sont la cause de nombreux problèmes comme le bouchage au niveau de la formation et des tubings de production, limitant ainsi la production.

B.2. Les résines :

Si l'on soumet à une chromatographie liquide, les produits élués avec les solvants les plus polaires sont appelés résines. Leur composition, là aussi, dépend du protocole utilisé.

Ce sont en générales 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.

I.7. Méthodes de détermination de la composition des fractions pétrolières.

A côté des méthodes physiques et chimiques d'analyse, le raffineur a à sa disposition d'autres méthodes empiriques basées sur la connaissance de propriétés physiques accessibles expérimentalement. Nous allons citer les principales :

• Corrélation de Riazi – Daubert [3]

Pour $M < 200$ (Fraction légères)

$$\begin{aligned} X_P &= 373.87 - 408.29 \cdot \text{SpGr} - 1.47 \cdot m. \\ X_N &= -150.27 - 210.152 \cdot X_P - 2.388 \cdot m. \\ X_A &= 100 - (X_P + X_N). \end{aligned} \quad (1.1)$$

Pour $M > 200$ (Fraction lourde)

$$\begin{aligned} X_P &= 198.42 - 27.722 \text{Ri} - 15.643 \text{C/H} \\ X_N &= 59.77 - 76.174 \text{Ri} + 6.80048 \text{C/H} \\ X_A &= 100 - (X_P + X_N). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Avec :

$$m = M \cdot (n-1,4750) \quad (1.3)$$

$$\text{C/H} = 17.220 \cdot \exp(8.25 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Teb} + 16.94 \cdot \text{SpGr} - 6.94 \cdot \text{SpGr}) \cdot \text{Teb}^{-2.725} \cdot \text{SpGr}^{-6.79}. \quad (1.4)$$

$$\text{Ri} = n_D^{20} - \frac{d_{20}^4}{2} \quad (1.5)$$

Teb : Température d'ébullition en °R.

• Méthode n.d.P.A [3]

$$\begin{aligned} X_A &= 1039,4 \cdot n_D^{20} - 470,4 \cdot d - 0.315 \cdot \text{PA} - 1094,3 \\ X_N &= -1573,3 \cdot n_D^{20} - 840,15 \cdot d - 0.4619 \cdot \text{PA} - 1662,2 \\ X_P &= 100 - (X_A + X_N) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Avec :

PA : point d'aniline °C

d : densité à 20°C

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

• **Méthode de El-Hadi -Chitour [4]**

Ces corrélations sont basées sur la connaissance de trois paramètres : la température d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction ; ces corrélations donnent des résultats acceptables pour des fractions légères, non complexe (pas d'isomères), et sont donc d'un emploi limité.

La méthode proposée est basée sur l'utilisation de la régression multilinéaire des compositions X_P , X_N , X_A , sur les différentes grandeurs physiques. En utilisant cette méthodes et en partant des données de compositions connue pour des fractions pétrolières analysées par chromatographie en phase gazeuse, El-Hadi et Chitour proposent les grandeurs connues suivantes :

Détermination des grandeurs physiques spécifiques.

➤ Le facteur de caractérisation K_{uop} défini comme suit :

$$K_{uop} = \frac{T_{eb}^{1/3}}{SpGr} \quad (1.7)$$

Ou :

T_{eb} : température donnée en degré Rankine ;

$SpGr$: spécifique gravity à 60°F.

➤ Le rapport en masse, carbone/hydrogène (C/H) défini par :

$$C/H = 100/[2.5531K_{uop} - 0.0022248 * T_{eb} (°R) - 14.77732618] - 1 \quad (1.8)$$

➤ L'indice de corrélation, est défini par :

$$CI = 87552/T_{eb}(°R) + 473.7 * SpGr - 456.8 \quad (1.9)$$

➤ La réfractivity intercept Ri définie par :

$$Ri = n - (d/2) \quad (1.10)$$

n : étant l'indice de réfraction ;

d : la densité pris à 20°C.

Deux nouveaux facteurs caractéristiques ont été proposés par les auteurs :

- **Moléculaire weight-refractive index function (Mnf), défini par :**

$$Mnf = \frac{10M}{n - 1} \quad (1.11)$$

- **Boiling point-refractive index function (Tnf), défini par :**

$$Tnf = \frac{T_{eb(^{\circ}R)}}{n - 1} \quad (1.12)$$

En appliquant les méthodes de régression linéaire sur un grand nombre de fractions pétrolières, les auteurs proposent les corrélations suivantes :

- ❖ **pour les fractions légères moyennes (Teb < 200°C) :**

$$\begin{aligned} X_p &= -416.898 + 48.867 S - 4.1512 Mnf + 45.1098 K_{uop} \\ X_N &= 887.844 + 414.141 S + 1158824 Mnf - 70.0346 K_{uop} \\ X_A &= -399.86 + 380.077 S - 7.85156 Mnf + 27.2769 K_{uop} \end{aligned} \quad (1.13)$$

- ❖ **pour les fractions lourdes (Teb > 200°C) :**

$$\begin{aligned} X_p &= 659.5 + 208.75 S - 15.83 Tnf + 72.88 Kuop + 0.4014 C/H \\ X_N &= 1171.6 + 154.2 S + 28.09 Tnf - 131.18 Kuop - 47.4145 C/H \\ X_A &= -413.8 - 362.93 S - 12.33 Tnf + 58.54 Kuop + 47.0650 C/H \end{aligned} \quad (1.14)$$

I.8. Classification des pétroles bruts :[3]

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

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

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

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

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

Ces différentes classifications restent cependant assez imprécises, d'où l'introduction par les chercheurs d'autres critères pour discriminer entre les différents types de pétroles bruts. Il s'agit du facteur de caractérisation Kuop, de l'indice de corrélation de Huang ou encore du facteur I/d (rapport de l'indice de corrélation et de la densité).

Chapitre II :

**Estimation des propriétés
physiques et
Thermodynamiques des
hydrocarbures, leurs mélanges et
les fractions pétrolières**

I. Introduction : [8]

En se rappelant du comportement des fluides, nous présentons certaines propriétés, coordonnées critiques, tension de vapeur par exemple, dont la connaissance est pratiquement indispensable à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques. Nous précisons la démarche pour l'évaluation : calcul des propriétés à l'état de gaz parfait, puis des grandeurs résiduelles.

Cette démarche se fonde sur les relations qui lient pression, volume et température et il faut souligner le fait qu'à quelques exceptions près, ces relations n'ont pas été déterminées pour la plupart des corps purs, et, a fortiori, pour des mélanges. On doit donc disposer de méthodes prédictives, qui, à partir d'une connaissance restreinte, permettent d'accéder à l'ensemble des propriétés thermodynamiques.

Ces méthodes existent; leurs imperfections les rendent évolutives; la simplicité de certaines d'entre elles, et leurs efficacités laissent la place à des applications abusives. C'est à dire qu'il s'agit d'un domaine difficile, où toute synthèse est obsolète dès lors qu'elle est réalisée.

II. Lois des états correspondants :

Le calcul des propriétés thermodynamiques repose très souvent sur la loi des états correspondants, soit de manière explicite, comme lorsqu'on applique la méthode de Lee et Kesler, soit implicitement lorsqu'on utilise une équation d'état dont les paramètres sont corrélés en fonction, par exemple, de la température réduite et du facteur acentrique.

Cette loi s'applique en premier lieu aux corps purs, mais, en faite, elle a été étendue aux mélanges. Utilisée dans les limites raisonnables, elle est d'une valeur inestimable; il convient cependant de se garder d'extensions abusives. On ne peut l'appliquer aux composés polaires. Son extension à des composés de haut poids moléculaires est sujette à caution et il conviendrait, dans ce cas, d'analyser les interactions moléculaires en termes d'interactions entre les groupes constitutifs de la molécule, et, bien entendu, de tenir compte de la taille et de la forme de celle-ci.

Il faut également rappeler que l'on ne dispose pas toujours des paramètres (coordonnées critiques) nécessaires, soit qu'ils n'aient pas été mesurés, soit qu'ils se situent dans une zone de température où la molécule se dissocie. Il faut alors les prédire, à l'aide, par exemple des corrélations propriétés structure dont nous allons donner des exemples ; une telle prédiction n'améliore généralement pas la précision de la loi des états correspondants. On devra donc, chaque fois que c'est possible, en contrôler l'application à l'aide des valeurs expérimentales dont on dispose.

II.1. Les corrélations propriétés- structure :

A côté de la loi des états correspondants qui a 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 contributions de groupes est lui aussi à la base de plusieurs méthodes prédictives.

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue (n paraffines, alkyls aromatiques, alcools primaires,...) avec la longueur de la chaîne est un fait d'expérience qui conduit tout naturellement à décomposer la valeur de cette propriété en contribution que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule ; cette correspondance étant établie, on est alors

en mesure de prédire les valeurs prises par la propriété considérée pour des édifices moléculaires nouveaux, construits à partir des mêmes groupes.

Il s'agit d'une approche particulièrement puissante ; en effet le nombre de groupes que l'on rencontre dans le domaine de la chimie organique est incomparablement plus restreint que le nombre d'individus chimiques distincts. Selon la propriété considérée, elle s'applique avec plus ou moins de succès.

Il faut tout d'abord préciser quelques limites aisément compréhensibles. Ces méthodes s'appliquent généralement mal aux premiers membres des séries homologues qui seront souvent considérés comme formant un groupe particulier. Cette restriction n'est pas grave tant qu'il ne s'agit que de propriétés de corps purs et non de mélanges ; en effet les propriétés de ces composés sont généralement bien connues.

On ne pourra cependant pas les utiliser pour établir les lois propres à la série homologue à laquelle ils appartiennent en tant que membre « singuliers ».

On devra par ailleurs tenir compte, dans la mesure du possible, de «l'effet de proximité» : les groupes constitutifs d'une molécule ne sont pas isolés, et une définition trop succincte, qui négligerait l'influence exercée par le voisinage, conduirait à des erreurs importantes. On conçoit, par exemple, que les groupes hydroxyles des $\alpha\omega$ -diols ne soient indépendants, et comparables à ceux caractérisant les alcools, que s'ils sont séparés par plusieurs groupes CH_2 .

A fortiori est-il impossible de séparer en groupes autonomes un carbone polysubstitué. On devrait donc toujours, ainsi que le font Benson et al. (1969), définir un groupe par la nature de l'atome central et celle de son entourage immédiat ; ainsi seraient différenciés, par exemple, le groupe méthylène d'une paraffine linéaire, désigné par C-C(H)_2 et celui d'un alkybenzène, $[\text{C-(C}_{\text{ar}})(\text{C})(\text{H)}_2]$, C_{ar} symbolisant le carbone aromatique.

L'inconvénient d'une telle description est évidemment d'augmenter considérablement le nombre de groupes, et donc le volume de la base de données expérimentale à partir de laquelle sont évaluées les contributions de chacun d'entre eux. En outre, pour les molécules polyfonctionnelles, elle s'avère insuffisante l'interaction entre deux fonctions pouvant s'exercer même si ces deux fonctions sont séparées par un groupement méthylène. On devrait également discerner les isomères cis/trans, et les ramifications ortho, méta, para du noyau aromatique, etc.

Enfin, les caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes hydrocarbonées se révèle, quand elles peuvent être confrontées aux données expérimentales, souvent imprécises, parfois aberrantes.

Il y a lieu, par ailleurs, de distinguer les contributions de groupes selon lesquelles sont appliquées aux propriétés à l'état de gaz parfait, ou aux composés réels. Si les interactions moléculaires n'existent pas, on peut plus raisonnablement attribuer à chaque groupe une contribution propre ; l'ensemble de ces contributions formera, pour la propriété considérée, un vecteur caractéristique. Par contre, si l'on doit tenir compte des forces de cohésion, aux

interactions moléculaires on substituera les interactions entre groupes, et l'on aboutira à une matrice caractéristique.

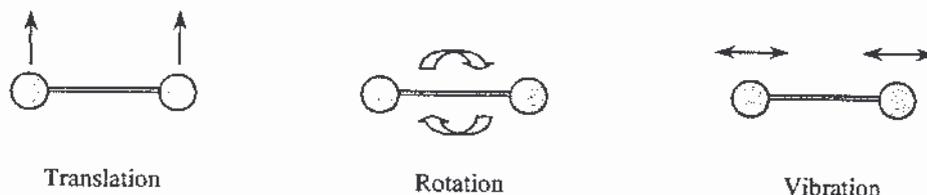
C'est le cas par exemple, de la méthode UNIFAC de calcul des déviations à l'idéalité en phase liquide.

II.2. Fondement thermodynamique:[8]

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

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

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



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i \quad (2.1)$$

Où n_i représente le nombre de molécules occupant le niveau ε_i .

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

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (2.2)$$

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

$$U - U_0 = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (2.3)$$

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

$$Q_{(totale)} = Q_{(translation)} \times Q_{(rotation)} \times Q_{(vibration)} \quad (2.4)$$

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

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

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

III. Détermination des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et leurs mélanges et les fractions pétrolières :

La connaissance des propriétés physiques et thermodynamiques des fluides est essentielles à l'ingénieur de procédé elle lui permet de spécifier, dimensionner ou vérifier le fonctionnement des différents équipements d'une unité de fabrication.

III.1. Les propriétés thermiques :

III.1.1. La température d'ébullition

Définition :

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

Mesure expérimentale :

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

Corrélations :

Estimation des températures d'ébullition des corps purs :

Dans le cas d'un corps pur, la détermination de la température d'ébullition à la pression atmosphérique (température d'ébullition normale) est facile à atteindre. Les températures des corps purs sont tabulées dans les «Hand book», (API Projet 44 et DIPPR). Elles peuvent être également estimée par plusieurs équations dont les plus connues sont :

Equation de sudgen :

$$T_{eb} = (637(R_d) + B) / [P] \quad (2.5)$$

Avec :

B : fonction de la famille chimique du composé.

R_d et $[P]$: sont des contributions de groupes de la réfraction molaire et du parachor.

Equation de Stiel-Thodos :

Elle est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_{eb} = 1269 - 1163 / (1 + 0,0742(N)^{0,85}) \quad (2.6)$$

Avec :

T_{eb} : température d'ébullition normale (K).
N : nombre d'atome de carbone dans le composé

Equation de Kreglewski-Zwolinski :

Cette corrélation empirique est valable pour la famille des n-paraffines.

$$\ln(1071 \cdot T_b) = 6.97596 - 0.116307 \cdot N^{2/3} \quad (2.7)$$

Avec :

T_b : température d'ébullition en degrés Kelvin.
N : nombre d'atomes de carbone.

Le maximum de déviation atteint est de 0,1%

Corrélation de Zidelkheir-Chitour :

$$T_b = (T_b)_6 + P(1 - K^{(N-6)}) \quad (2.8)$$

Avec :

N : nombre d'atome de carbone (N>6)
 T_b : température d'ébullition (°C).
P, K : constante qui varient selon la famille des hydrocarbures.

Le maximum d'erreur atteint est de 3%.

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

Tableau (2.1) : Valeur de P et K pour les différentes familles.

| Famille | Paraffines | Naphtènes | Oléfines | Aromatiques |
|----------|------------|-----------|----------|-------------|
| K | 0.9489519 | 0.945127 | 0.947521 | 0.9462879 |
| P | 535.3766 | 523.1084 | 533.0441 | 508.363 |

• **Estimation des températures d'ébullition des mélanges de corps purs :**

L'application de la règle d'additivité à la température d'ébullition ne rend compte de la température d'ébullition moyenne vraie du mélange que si les constituants dans le mélange ont des points d'ébullition voisins. Dans ce cas la température moyenne est calculée de la manière suivante :

$$T_{b \text{ mél}} = \sum T_{bi} * X_i / X_i \quad (2.9)$$

Où T_{bi} et X_i représentent respectivement la température d'ébullition et la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

• **Estimation des températures d'ébullition des fractions pétrolières :**

La température d'ébullition n'a pas de sens pour un mélange, puisque celui-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur dans un intervalle de températures plus ou moins large, selon la température d'ébullition des constituants.

Il est possible de l'estimer si d'autres grandeurs physiques sont disponibles ou si la composition par familles chimiques est disponible. Dans ce cas, nous admettons que la fraction est constituée de trois hydrocarbures purs appartenant aux trois familles de référence, et déterminons les températures d'ébullition de ces composés à partir des corrélations des corps purs. Nous évaluons par suite la température moyenne de la fraction en appliquant l'additivité comme suit :

❖ **Additivité :**

$$T_{\text{mav}} = T_{\text{mavp}} * X_P + T_{\text{mavn}} * X_N + T_{\text{mava}} * X_A \quad (2.10)$$

Riazi et Daubert :

$$T_{\text{mav}} = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \theta_1 \theta_2) \cdot \theta_1^e \theta_2^f \quad (2.11)$$

(θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que (M,I) ; (M,CH) et (M, SpGr) dont dépendent les valeurs des constantes a,b,c,d,e et f.

✓ **A partir du facteur de caractérisation :**

$$T_{\text{mav}}(^{\circ}\text{R}) = (K_{\text{uop}} \cdot \text{SpGr})^3 \quad (2.12)$$

III.1.2. La chaleur latente de vaporisation :

1. Définition :

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur à une température donnée. A la température d'ébullition, on parle de chaleur de vaporisation normale. Elle s'exprime généralement en cal/Kg ou Btu/lb.

2. Fondement thermodynamique :

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

- Soit à pression constante et à température variable.
- Soit à température constante et à pression variable.

A partir de l'équilibre liquide-vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température, comme

indiqué sur la **(figure(2.4))**. De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

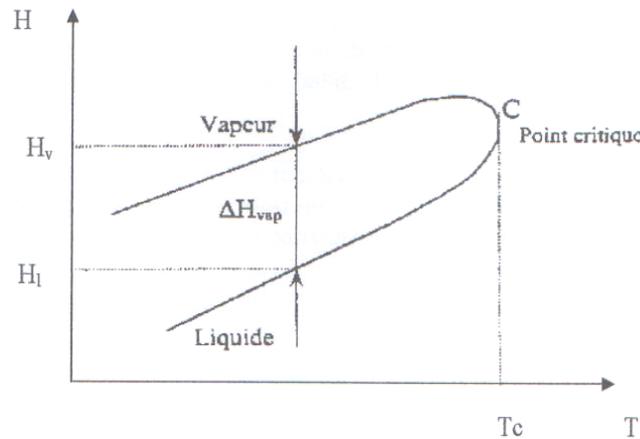


Figure (2.4) Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

3. Corrélations :

- **Estimation de la chaleur latente de vaporisation des corps purs :**

- ❖ **Relation de Clapeyron :**

$$\Delta H_v = RT(-\ln P_v) + Cte. \quad (2.13)$$

- ❖ **Equation de Kistia Kuwsky :**

$$\Delta H_{veb}/T_{eb} = \Delta S_{veb} = 8.75 + R \cdot \ln T_{eb} \quad (2.14)$$

T_{eb} en °K, ΔS_{veb} en cal/g.mol, $R = 1.98$ cal/g.mol et ΔH en cal/g.mol

- ❖ **Corrélation de Pitzer :**

L'application de la loi des états correspondants permet d'écrire :

$$d \ln P_{vap} = (\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v) d(1/T_r) \quad (2.15)$$

D'où la corrélation suivante :

$$\Delta H_v / RT_c = 708(1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega (1-T_r)^{0.456} \quad (2.16)$$

- ❖ **Corrélation de Riedel :**

$$\Delta H_v = 1.095RT_c [T_{br}(\ln P_c - 1) / (0.930 - T_{br})] \quad (2.17)$$

Avec :

- T_c : la température critique (K) ;
- T_{br} : la température d'ébullition réduite ;
- P_c : la pression critique (atm) ;
- P_{vap} : la pression de vaporisation ;
- H_v : la chaleur latente de vaporisation ;
- R : la constante des gaz parfaits ;

Z : le facteur de compressibilité ;
 ω : le facteur acentrique.

• **Estimation de la chaleur latente de vaporisation des mélanges de corps purs :**

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

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

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

❖ **Chaleur latente de vaporisation d'un mélange de composition connue :**

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

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

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

X_i : est la fraction molaire.

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

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

• **Estimation de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières :**

❖ **La loi des états correspondants :**

1. **Règle de Maxwell :**

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

Adler et Hall proposent un abaque basé sur la connaissance de la température mean average, la specific-gravity et ceci pour les fractions pétrolières issues de la distillation.

❖ **Abaque de Waston et Hougen :**

Waston et Hougen donnent un abaque donnant la chaleur de vaporisation en Btu/Lb en fonction de la température d'ébullition molaire et de la densité; la pente de la courbe de distillation peut aussi être utilisée avec la masse et permet d'atteindre la chaleur de vaporisation. Généralement, **les pentes ASTM sont les suivantes :**

Tableau (2.2) : les pentes ASTM

| | Solvant | Kérozène | Essence et Diesel | Gaz-oil | Pétrole |
|-------|---------|----------|-------------------|---------|---------|
| Pente | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

III.1.3. La tension de vapeur :

La tension de vapeur est la pression au dessus du liquide en équilibre thermodynamique avec sa vapeur à une température donnée température.

La tension de vapeur des coupes pétrolières légères est mesurée indirectement par l'essai de la tension de vapeur REID (T.V.R). la vapeur de la T.V.R mesurée à 37.8°C, exprimée en pression relative, est due pour une part à l'air emprisonné initialement dans l'appareil et le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolière qui sont vaporisées dans la bombe REID.

A. Les corps purs :

La relation thermodynamique entre la tension de vapeur des corps purs et la température est donnée par l'équation de CLAUSIUS CLAPEYRON suivante :

$$dP/dT = \Delta H_V / T(V_g - V_l) \quad (2.18)$$

ou ΔH_V est la chaleur latente de vaporisation du corps, V_g le volume du gaz et V_l est le volume du liquide.

En faisant les approximations suivantes :

- $V_g \gg V_l$
- Le gaz est parfait.
- La chaleur latente de vaporisation est constante dans l'intervalle de température considéré ;

On intègre l'équation différentielle précédente est on obtient une relation donnant la tension de vapeur en fonction de la température.

$$\ln P = - \Delta H_V / RT + Cte \quad (2.19)$$

On supposera que la tension de vapeur ne varie pas avec la température si cet intervalle est faible (moins de 10 °C). les équations empiriques proposées pour estimer la tension de vapeur des corps purs sont de deux types : celles qui basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPYRON et celles qui sont basées sur la loi des états correspondants.

- **Equations basées sur l'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPYRON**

Les plus importantes sont :

❖ L'Equation d'ANTOINE :

$$\ln P = A - B / (T + C) \quad (2.20)$$

Avec :

P : tension de vapeur en mmHg

T : température en °C

A, B, C sont les coefficients d'ANTOINE, caractéristiques de chaque composé.

❖ **L'équation de REIDEL :**

$$\ln P = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^6 \quad (2.21)$$

Les constants A, B, C, et D sont tabulées et caractéristiques de chaque composé.

• **Equations basées sur la loi des états correspondants :**

❖ **A partir de l'équation de CLAPYRON modifiée :**

En intégrant l'équation de Clapeyron entre la température d'ébullition normale et le point critique, on obtient l'équation suivante :

$$\ln P = h^*(1 - 1/T_r) \quad (2.22)$$

Où :

$$h = T_{rb} * \ln P_c / (1 - T_{rb}) \quad (2.23)$$

Avec T_{rb} la température d'ébullition normale réduite et T_r la température réduite.

❖ **L'équation de PITZER :**

$$\ln P = f^0(T_r) + W * f^1(T_r) \quad (2.24)$$

Où $f^0(T_r)$ et $f^1(T_r)$ sont deux fonctions de la température réduite et w facteur acentrique.

Mis à part les équations empiriques, d'autres méthodes peuvent être utilisées pour estimer la tension de vapeur des corps purs :

• **A partir de la "Cox chart" :**

La détermination de la tension de vapeur d'un corps pur à partir d'abaques peut se faire en écrivant l'équation de CLAPYRON pour le corps étudié et un corps de référence dont la tension de vapeur et l'enthalpie de vaporisation sont désignées par P' et $\Delta H'$, et par élimination de la température, on obtient la relation suivante :

$$d \ln P = (\Delta H / \Delta H') * d \ln P' \quad (2.25)$$

En supposant que le rapport des enthalpies reste constant, on intègre l'équation précédente et on obtient :

$$\ln P = (\Delta H / \Delta H') * \ln P' + C \quad (2.26)$$

On peut donc, connaissant la tension de vapeur d'un corps pur de référence, calculer celle du corps pur étudié. En convertissant l'échelle de $\ln P'$ en températures, on obtient un diagramme constitué d'un faisceau de droites de pente $\Delta H / \Delta H'$, donnant la tension de vapeur des corps purs dans un large domaine de température. Cette représentation est appelée "Cox chart", tracée respectivement pour les corps de références suivants : hexane, cyclohexane et benzène.

B. Les mélanges de corps purs :

La tension de vapeur est une propriété additive. Cette additivité met en cause des molécules, par conséquent, il faut pondérer cette propriété en fonction des pourcentages molaires de chaque constituant, comme le prévoit la loi de RAOULT pour les solutions idéales :

$$P = \sum x_i \cdot P_i \quad (2.27)$$

Où

P_i : est la tension de vapeur du constituant i et x_i sa fraction molaire ;

P : la tension de vapeur vraie du mélange.

C. Les fractions pétrolières :

La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut être estimée à partir de la "Cox chart", en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction.

Un abaque permet de connaître la tension de vapeur REID des fractions pétrolières à partir des points ASTM 5% et 20% distillés. Pour les coupes essences, il existe un abaque reliant la tension de vapeur REID à la tension de vapeur vraie, en fonction des pentes de la courbe ASTM (15-5%).

III.2. Les propriétés optiques :

III.2.1. Indice de réfraction :

1. Définition [17] :

Les rayons lumineux changent de vitesse et de direction en passant d'un milieu à un autre.

Ce phénomène est appelé réfraction, le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle réfraction "r" est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné :

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = \text{cte} \quad (2.28)$$

Avec :

n : indice de réfraction.

2. Mesure expérimentale [4] :

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

$$n_d^{t_0} = n_d^{t_0} - 4.10^{-4} \times (t - t_0) \quad (2.29)$$

Avec :

n : indice de réfraction ; $t_0 = 20^\circ\text{C}$; t : température de mesure.

3. Corrélation :

➤ **Estimation de l'indice de réfraction des corps purs [4] :**

Les arènes possèdent l'indice de corrélation maximal, les alcanes ont l'indice minimal (hexane : 1.3749 ; cyclohexane : 1.4262 ; benzène : 1.5011).

Les valeurs des indices de réfraction des corps purs sont tabulées.

❖ **Equation de Lipkin-Martin :**

$$n = (69.878 \times d \times 0.4044 \times A \times d - 0.797 \times A + 136.566) / K \quad (2.30)$$

Ou :

$$k = (5.543 \times d - 0.746 \times A + 126.683) ;$$

n : indice de réfraction à 20°C ;

d : densité à 20°C ;

$$A = -10^5 \alpha ;$$

α : coefficient de température de la densité, donné par : $10^5 \alpha = -55.363516 / (M+12) ;$

M : masse molaire.

Cette corrélation est applicable même aux mélanges de corps purs.

L'indice de réfraction est considéré comme une propriété additive.

➤ **Estimation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières [4] :**

❖ **Corrélation Dermoune-Chitour :**

A partir de la compilation des données prises de l'API projet 44, ces auteurs proposent des corrélations valables pour les fractions légères, basées sur la connaissance de la masse molaire et de la température d'ébullition. Le domaine de validité : température comprise entre 40 et 200°C.

$$\begin{aligned} n_p &= 4.062 \cdot 10^{-4} M + 2.001 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.3235 \\ n_N &= 1.336 \cdot 10^{-4} M + 0.739 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 1.4063 \\ n_A &= -9.993 \cdot 10^{-5} M + 5.313 \cdot 10^{-5} T_{eb} + 1.510 \end{aligned} \quad (2.31)$$

❖ **Lipkin et Martin (1954) :**

$$N_P^{20} = \frac{69.878 \cdot d - 0.4044 \cdot A \cdot d - 0.797 \cdot A + 136.566}{5.543 \cdot d - 0.746 \cdot A + 126.683} \quad (2.32)$$

avec :

$$A = 55.3 + \frac{3516}{M + 12}$$

❖ **Riazi et Daubert :**

A partir de la connaissance de l'indice de corrélation I (paramètre de Huang), Riazi et Daubert ont proposé la corrélation suivante :

$$n_D^{20} = \left[\frac{2I + 1}{1 - I} \right] \quad (2.33)$$

❖ **Corrélation de Skander-Chitour :**

Ces auteurs, proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{N}{c}\right)^d} \quad (2.34)$$

Avec :

N : nombre d'atomes de carbone.

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

III.2.2. Indice de corrélation :

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

❖ **Huang (1977) :**

M < 200 :

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times (M / d_4^{20}) - 0.4787 \quad (2.35)$$

M > 200 :

$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.09} \times (M / d_4^{20}) - 0.3984 \quad (2.36)$$

❖ **Riazi et Daubert (1980) :**

$$I = 0.3824 \times T_{eb} - 0.02269 \times SpGr^{0.9182} \quad (2.37)$$

T_{eb} : température d'ébullition en °R

❖ **Riazi et Daubert (1987) :**

$$I = a \times \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2)\theta_1^e\theta_2^f \quad (2.38)$$

Avec:

| | θ | Θ | a | b | c | D | E | f |
|-------|----------|----------|-------|------------------------|--------|------------------------|------------------------|-------|
| I_1 | T_{eb} | SpGr | 0.023 | 3.91×10^{-4} | 2.47 | -5.70×10^{-2} | 5.72×10^{-2} | -0.72 |
| I_2 | M | SpGr | | 3.189×10^{-4} | -0.201 | -4.26×10^{-4} | -8.43×10^{-3} | 1.118 |

Tableau (2.3): paramètres de l'équation Riazi et Daubert (1987)

T_{eb} : Température d'ébullition en °R.

III.3. Les propriétés critiques :

1. Fondement thermodynamique :

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

Dans un domaine de coordonnées pression-température, les équilibres de sublimation, de fusion et de vaporisation d'un corps pur sont représentés par trois courbes qui convergent au point triple et délimitent les domaines relatifs aux états liquide, solide et gaz.

Dans le cas d'un mélange, la courbe d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes :

- Courbe de bulle.
- Courbe de rosée.

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

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

$$(\delta P / \delta V)_{T_c} = 0 \quad (2.39)$$

$$(\delta^2 P / \delta V^2)_{T_c} = 0 \quad (2.40)$$

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

2. Mesures expérimentales :

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

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

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

3. Corrélations :

- Estimation des propriétés des corps purs :

III.3.1. Température et pression critiques :

A. Température critique :

❖ Méthode de Nokay (1959) :

Nokay propose une corrélation pour l'estimation de la température critique, basée sur la contribution non pas des groupements constitutifs de la molécule, mais de la nature chimique de la molécule elle-même.

$$\text{Log } T_c = A + B.\text{log}(\text{SpGr}) + C.\text{log } T_b \quad (2.41)$$

Ou :

T_c : température critique (K) ;

T_b : température d'ébullition (K) ;

SpGr : specific gravity 60°F/ 60°F;

A, B et C: constantes empiriques déterminées par Spencer et Daubert pour chaque famille.

❖ Méthode de Lee-Kesler (1976) :

Pour les types d'hydrocarbures rencontrés dans les fractions pétrolières et les sables bitumineux, Lee-Kesler propose la relation suivante :

$$T_c = 341.7 + 811.\text{SpGr} + (0.4244 + 0.1174.\text{SpGr})T_b + (0.4669 - 3.263.\text{SpGr}).10^5/T_b \quad (2.42)$$

T_c : température critique (°R)

T_b : température d'ébullition (°R)

SpGr : specific gravity 60°F/60°F;

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expression sont de 0.7% et 3.2% respectivement.

❖ Méthode de Zidelkheir-Chitour (1993) :

Une corrélation a été élaborée sur la base des contributions du groupe CH₂ dans les propriétés physiques :

$$T_c = T_c(7) + P(1 - K(N - 7)) \quad (2.43)$$

Avec :

T_c : température critique (K) ;

$T_c(7)$: température critique de l'hydrocarbures à 7 atomes de carbone ;

P, K : deux constantes dépendantes de la famille d'hydrocarbures **tableau(2.2)**

N : nombre d'atomes de carbone.

Tableau (2.4) : Valeurs des constantes K et P d'après Zidelkheir-Chitour.

| | Paraffines | Naphtènes | Oléfines | Aromatiques |
|---|------------|-----------|-----------|-------------|
| K | 0.9138118 | 0.9330062 | 0.9216416 | 0.9216416 |
| P | 336.1488 | 362.7049 | 332.2955 | 310.391 |

B. Pression critique :

❖ **Méthode de Lee-Keler (1976) :**

Lee-Kesler propose l'équation suivante :

$$\ln P_c = 8.3634 - (0.566/\text{SpGr}) - (0.24244 + (2.2898/\text{SpGr}) + (0.11857/\text{SpGr}^2) \cdot 10^{-3} \cdot T_b + (1.4685 + (3.648/\text{SpGr}) + (1.6977/\text{SpGr}^2) \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3) \quad (2.44)$$

P_c : pression critique (psia) ;

T_b : température d'ébullition (°R) ;

SpGr : specific gravity 60°F/60°F

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 4 et 12.4% respectivement.

❖ **Méthode de Watanasiri, Owens et starling(1985) :**

L'équation proposée par ces auteurs utilise les valeurs de la température et du volume critiques calculés à partir des équations proposées par ces même auteurs, ainsi que de la valeur de la masse moléculaire :

$$\ln P_c = 3.9543 + 0.70682 \cdot (T_c/V_c)^{0.8} - 4.8400 \cdot M/T_c - 0.5919 T_b/M \quad (2.45)$$

Avec :

P_c : pression critique (atm) ;

T_c : température critique (K) ;

V_c : volume critique (cm³/g.mol) ;

M : masse moléculaire.

Cette équation permet d'estimer la pression critique avec une erreur moyenne de l'ordre de 5,1%.

❖ **Méthode de Zidelkheir-Chitour (1993) :**

Une corrélation est proposée en fonction du nombre d'atomes de carbone :

$$P_c = P_c(6) - P(1 - K(N - 6)) \quad (2.46)$$

Ou :

$P_c(6)$ est la pression critique de l'hydrocarbure à 6 atomes de carbone, K et P deux constante caractéristiques de la substance étudiée.

• **Estimation des propriétés critiques des mélanges de corps purs :**

❖ **Méthode de Grieves et Thodos (1962) :**

$$T_{cm} = \text{somme } T_{ci} / (1 + 1/x_i \text{ somme } A_{ij} \cdot x_j) \quad (2.47)$$

$$T_{cm} = T_{c1} / (1 + A_{12} \cdot x_2 / x_1) + T_{c2} / (1 + A_{21} \cdot x_1 / x_2) \quad (2.48)$$

Avec :

T_{cm} : température critique du mélange (°R) ;

T_{ci} : température critique du constituant i (°R) ;

X_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange ;

A_{ij} : coefficient propre à chaque paire de molécules i et j.

Les coefficients A_{ij} sont obtenus à partir d'une corrélation liant ces coefficients au rapport $\tau = T_{bi}/T_{bj}$, T_{bi} et T_{bj} étant les températures d'ébullition des constituants i et j respectivement.

Les constituants sont numérotés de telle manière que τ est toujours supérieur à l'unité. Cette corrélation est donnée dans la littérature sous forme graphique.

❖ **Méthode de Kreglewski (1969) :**

kreglewski propose une relation faisant intervenir le facteur acentrique :

$$P_{cm} = P_{pc}[5.808 + 4.93(\text{somme } x_i \cdot w_i)I(T_{cm}-T_{pc})] \quad (2.49)$$

Avec :

P_{cm} : pression critique du mélange (psia),

P_{pc} : pression pseudo-critique du mélange (psia),

T_{cm} : température critique du mélange (°R),

T_{pc} : température pseudo-critique du mélange (°R),

W_i : facteur acentrique du constituant i ,

X_i : fraction molaire du constituant i .

L'écart moyen par rapport à l'expérience pour les mélanges ne contenant pas de méthane est de 12 psia. Cette méthode ne s'applique pas aux mélanges contenant le méthane.

• **Estimation des propriétés critiques des fractions pétrolières :**

✓ **Température critique :**

Les températures critiques des fractions pétrolières peuvent être estimées en utilisant l'additivité lorsque la composition par familles chimiques est disponible. Dans le cas contraire, nous citons ci-dessous différentes corrélations qui nécessitent la connaissance d'autres paramètres physiques telles que la température d'ébullition et la specific-gravity.

❖ **Lee-Kesler :**

$$T_c = 341.7 + 811 \cdot \text{SpGr} + (0.4244 + 0.1174 \text{SpGr}) \cdot T_{mav} + (0.4669 - 3.2623 \cdot \text{SpGr}) \cdot 10^5 / T_{mav} \quad (2.50)$$

Avec:

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

❖ **Riazi et Daubert (1980) :**

$$T_c = 24.2787 \cdot T_{mav}^{2.3125} \cdot \text{SpGr}^{2.3201} \quad (2.51)$$

Avec :

T_{mav} : Température moyenne d'ébullition exprimée en °R.

✓ **Pression critique :**

Pour l'estimation de la pression critique des fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs. Parmi les plus utilisées nous citons.

❖ **Riazi et Daubert (1980) :**

$$P_c = 3.12281 \cdot 10^9 \cdot T_{eb}^{-2.3125} \cdot SpGr^{2.3201} \quad (2.52)$$

❖ **Penn-State :**

$$P_c = 3.4824 \cdot 10^9 \cdot SpGr^{2.4853} \cdot T_{eb}^{-2.1177} \quad (2.53)$$

C. Facteur Acentrique [13] :

Définition :

Le facteur acentrique caractérise la non-sphéricité de la molécule, de telle façon que le facteur s'annule pour les molécules sphériques les plus simples telles que l'argon, le xénon et le krypton. Il a été défini conventionnellement au point $T_r = 0.7$ sur la courbe d'équilibre liquide – vapeur.

Corrélations :

• **Estimation du facteur acentrique :**

Différentes corrélations sont disponibles pour l'estimation du facteur acentrique.

❖ **Lee-Kesler (1976) :**

$$\omega = \frac{-LnP_c - 5.92714 + 6.09648 \cdot \theta^{-1} + 1.28862 \cdot Ln\theta - 0.169347 \cdot \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \cdot \theta^{-1} - 13.472 \cdot Ln\theta + 0.43577 \cdot \theta^6} \quad (2.54)$$

Avec : $\theta = T_{eb}/T$

❖ **Edmister :**

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_{c-1} \quad (2.55)$$

❖ **Watanasiri et al (1985) :**

$$\begin{aligned} \omega = & (0.92217 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 0.507288 \cdot T_{eb}/M + 82.904 + 0.242 \cdot 10^{-5} \cdot (T_{eb}/SpGr)^2 \\ & - 0.2165 \cdot 10^{-4} \cdot T_{eb} \cdot M + 0.1761 \cdot 10^{-4} \cdot M^2 + 0.2016 \cdot 10^{-4} \cdot SpGr \cdot M^2 - 80.6495 \cdot T_{eb}/M \\ & - 0.3780 \cdot 10^{-2} \cdot T_{eb}^2/SpGr^2) [T_{eb}/M] \end{aligned} \quad (2.56)$$

❖ **Skander, Souahi et Chitour:**

$$\omega = a + bN_c + cN_c^2 + dN_c^3 + eN_c^4 \quad (2.57)$$

Avec:

N_c : nombre d'atomes de carbone.

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

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, alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

Estimation des propriétés critiques par la méthode de contribution de groupe :

LYDERSEN a proposé les relations suivantes pour l'estimation des propriétés critique des corps purs par la méthode de contribution de groupe.

$$\frac{T_b}{T_c} = 0.584 + 0.965 \sum_i N_i \Delta T_i - \left(\sum_i N_i \Delta T_i \right)^2 \quad (2.58)$$

$$P_c (\text{bar}) = 0.113 + 0.0032n - \sum_i N_i \Delta P_i \quad (2.59)$$

$$v_c (\text{cm}^3 / \text{mol}) = 17.5 + \sum_i N_i \Delta v_i \quad (2.60)$$

Où ΔT , ΔP , Δv représentent les incréments attribués aux groupes constitutifs pour le calcul de la température, de la pression et du volume critique, T_b la température d'ébullition sous pression atmosphérique et n le nombre d'atomes de la molécule.

Le tableau (2.3) présente les valeurs des incréments pour les principaux groupes hydrocarbonés. Une présentation complète en est donnée par Reid et al. (1987).

Tableau (2.5) : contribution des groupes hydrocarbonés aux propriétés critique (Lydersen, 1955)

| Groupes | ΔT (K) | ΔP (bar) | ΔV ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|---|
| Groupes aliphatiques | | | |
| —CH ₃ | 0,0141 | -0,0012 | 65 |
| —CH ₂ — | 0,0189 | 0 | 56 |
| >CH— | 0,0164 | 0,0020 | 41 |
| >C< | 0,0067 | 0,0043 | 27 |
| =CH ₂ | 0,0113 | -0,0028 | 56 |
| =CH— | 0,0129 | -0,0006 | 46 |
| =C< | 0,0117 | 0,0011 | 38 |
| Groupes cycliques | | | |
| —CH ₂ — | 0,0100 | 0,0025 | 48 |
| >CH— | 0,0122 | 0,0004 | 38 |
| >C< | 0,0042 | 0,0061 | 27 |
| =CH— | 0,0082 | 0,0011 | 41 |
| =C< | 0,0143 | 0,0008 | 32 |

On remarque que pour le calcul de la température critique, la température normale doit être connue. C'est là un point commun à la quasi totalité des méthodes, et un inconvénient d'autant plus notable que cette dernière propriété, très sensible à la structure (ramification du squelette hydrocarboné entre autres) peut difficilement être prédite; la méthode de Joback comporte des contributions de groupes relatives à cette grandeur, mais les résultats sont d'une précision très variable (Reid et al., 1987).

III.4. Propriétés de transport :

Leur connaissance est nécessaire dans les calculs de simulation de procédés et de dimensionnement des équipements faisant intervenir des écoulements ou le stockage, ou encore dans le calcul des réacteurs chimiques. Dans ce qui suit présentement de densité à 20°C et la tension superficielle [11].

III.4.1. La densité à 20°C :

Définition et normes [5] :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides. Pour les vapeurs, nous faisons appel soit à la masse volumique Kg/m³ ou la densité par rapport à l'air.

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

$$D_4^{20} = \text{Poids d'un volume de produit à 20°C} / \text{Poids du même volume d'eau à 4°C}$$

$$= \rho / \rho_{\text{eau}} \quad (2.61)$$

ρ : est la masse volumique (density en anglais).

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

$$^{\circ}\text{API} = (141.5 / \text{SpGr } 60/60^{\circ}\text{F}) - 131.5 \quad (2.62)$$

Corrélations :

- **Equation de Rackett :**

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

$$1/\rho_s = V_c \cdot Z_c^{1+(1-Tr)^{2/7}} = (RT_c/P_c) Z_c^{1+(1-Tr)^{2/7}} \quad (2.63)$$

ρ_s : Masse volumique du liquide saturé (g/cm³) ;

V_c : Volume critique (cm³/gr) ;

P_c : pression critique (atm) ;

T_r : Température réduite (T/T_c).

- **Corrélation de Holder**

$$SpGr = a*(T^*)^4 + b*(T^*)^2 + c*(T^*) + d / T^* + e / T^* + f. \quad (2.64)$$

Avec :

1. $T^* = (T_{eb} / 555,6)$.

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

Quand $322 < T_{eb} < 476.7$ K

$$\begin{array}{lll} a = -34.13500 & b = 177.53590 & c = -251.30503. \\ d = -24.67120 & e = 0 & f = 133.14142. \end{array}$$

Quand $476.7 < T_{eb} < 794$ K

$$\begin{array}{lll} a = 0 & b = 0 & c = -0.572794. \\ d = -4.48665 & e = 1.759976 & f = 4.293929. \end{array}$$

- **Corrélation de Riazi – Daubert**

$$d_4^{20} = 0.982554 * T_{eb}^{0.002016} * SpGr^{-1.0055}. \quad (2.65)$$

Avec :

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

T_{eb} [539.7 _ 1119.7] °R

$M = 70$ _ 300 g/mole.

Pour l'estimation de la densité des mélanges ou des fractions pétrolières on peut appliquer les règles d'additivité de fait que la densité est une propriété additive.

III.4.2. Masse molaire : [5]

- **Huang**

$M < 200$ g/mole :

$$M = 7.7776 * 10^{-6} * T_{eb}^{2.1197} * I^{-2.089} * d_4^{20}. \quad (2.66)$$

$M > 200$ g/mole :

$$M = 6.8654 * 10^{-6} * T_{eb}^{2.7359} * I^{-2.510} * d_4^{20}.$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en °C.

I :

- **Hersh**

$$\log M = 0.0019764 * T_{eb} + 1.99936 + \log(2.1500 - n_D^{20}). \quad (2.67)$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en °C.

- **Corrélations proposées dans le projet ASPEN**
Projet ASPEN (1)

$$M = \exp(0.001423 \cdot T_{eb} + 3.6444) \quad (2.68)$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en °R

- **Projet ASPEN (2)**

$$M = -48.16 + 0.1366 \cdot T_{eb} + 0.6705 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb}^2 + 0.4827 \cdot 10^{-2} \cdot API \cdot T_{eb} - 0.4906 \cdot 10^{-6} \cdot T_{eb}^3 - 0.7548 \cdot 10^{-5} \cdot API \cdot T_{eb}^2 - 0.4252 \cdot 10^{-4} \cdot API^2 \cdot T_{eb} + 0.8078 \cdot 10^{-7} \cdot API^2 \cdot T_{eb}^2 - 0.1315 \cdot 10^{-10} \cdot API^2 \cdot T_{eb}^3 \quad (2.69)$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en K

API :

- **Riazi – Daubert**

- **1^{er} modèle :**

$$M = 4.5673 \cdot 10^{-5} \cdot T_{eb}^{2.1962} \cdot SpGr^{-1.0164} \quad (2.70)$$

Avec:

T_{eb} : Température d'ébullition en °R

Et

$100 \text{ °F} < T_{eb} < 850 \text{ °F}$

- **2^{ème} modèle**

$$M = a \cdot \exp(b \cdot \theta_1 + c \cdot \theta_2 + d \cdot \theta_1 \cdot \theta_2) \cdot \theta_1^e \cdot \theta_2^h \quad (2.71)$$

Tableau (2.6) : Les paramètres de l'équation de Riazi-Daubert.

| | θ_1 | θ_2 | A | b | c | d | E | H |
|---|------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------|---------|
| M | Teb | SpGr | 581.96 | $5.43 \cdot 10^{-4}$ | -9.5338 | $1.11 \cdot 10^{-3}$ | 0.9748 | 6.5127 |
| M | Teb | I | $2.61 \cdot 10^{-6}$ | $8.66 \cdot 10^{-6}$ | 4.2376 | 0 | 2.0935 | -1.9985 |
| M | Teb | CH | $3.07 \cdot 10^{-3}$ | $5.33 \cdot 10^{-4}$ | $7.91 \cdot 10^{-2}$ | $-2.88 \cdot 10^{-6}$ | 1.6736 | 0.6868 |

Avec :

$70 \text{ g/mole} < M < 300 \text{ g/mole}$

$80 \text{ °F} < T_{eb} < 650 \text{ °F}$

- **Pederson et al.**

$$M = (Kuop/4.5579)^{6.588} \cdot SpGr^{5.5721} \quad (2.72)$$

- **PENN – STATE**

$$M = 1.435 \cdot 10^{-5} \cdot [(T_{eb})^{2.3776} / SpGr^{0.9371}] \quad (2.73)$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition en °R.

- **Sim, Daubert**

$$M = 5.805 \cdot 10^{-5} \cdot [(Teb)^{2.3776} / SpGr^{0.9371}] \quad (2.74)$$

Avec :

Teb : Température d'ébullition en K.

- **Lee – Kesler**

$$M = -12272.6 + 9486.4 \cdot SpGr + Teb \cdot (4.6523 - 3.3287 \cdot SpGr) + (1 - 0.77084 \cdot SpGr - 0.2058 \cdot SpGr^2) \cdot (1.3437 - 720.8 / Teb) \cdot (10^7 / Teb) + (1 - 0.809 \cdot SpGr + 0.022 \cdot SpGr^2) \cdot (1.8828 - (182 / Teb)) \cdot (10^{12} / Teb^3). \quad (2.75)$$

Avec :

Teb : Température d'ébullition en °R.

- **Kuppu – Bardon**

$$M = (Teb / A)^B \quad (2.76)$$

$$A = 22.31 + 1.68 \cdot Kuop.$$

$$B = 1.27 + 0.071 \cdot Kuop.$$

III.4.3. la viscosité :[2]

Est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due aux frottements des molécules l'une contre l'autre Elle est utile pour calculer les débits à travers les pipe-lines, dans les échangeurs et pour le choix des pompes. On distingue trois types de viscosités.

La viscosité absolue : (ou dynamique)

Est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse de cisaillement. Ce rapport est constant pour un fluide newtonien. Elle s'exprime en Pa.s l'unité couramment utilisée est le mPa.s autrefois appelé centipoise (cP).

$$\eta = \left(\frac{df}{ds} \right) \left(\frac{dz}{dv} \right) \quad (2.77)$$

η : Viscosité dynamique en Poise (P) ou centipoise (cP)

df : force tangentielle extérieure

ds : l'aire des couches de fluide

dz : élément de longueur

dv : variation de la vitesse

La Viscosité relative : C'est le rapport de viscosité de produit à celle de l'eau à 20°C

La viscosité cinématique :

Est définie comme le rapport de la viscosité absolue à la masse volumique. Elle s'exprime en m²/s. l'unité couramment utilisée est le mm²/s autrefois nommé centistoke (cSt).

Les viscosités dynamiques des liquides à 100°F et 210°F servent à caractériser les fractions pétrolières et notamment les fractions lourdes.

Les températures de 100°F et de 210°F (37.8°C et 98.9°C) ont été choisies car elles étaient initialement utilisées dans la procédure ASTM de calcul de l'indice de viscosité des coupe pétrolières (ASTM D 2270).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.78)$$

ρ : mesurée à la même température

ν : viscosité cinématique

η : Viscosité dynamique

La viscosité des liquides est l'une des propriétés les plus difficiles à calculer avec précision et pourtant elle joue un rôle important dans le calcul des coefficients de transfert de chaleur et des pertes de charges. Aucune méthode n'est vraiment satisfaisante dans tout l'intervalle de température et de viscosité pour les hydrocarbures purs et les fractions pétrolières nous distinguerons trois cas :

- le liquide peu visqueux, de faible densité et proche de la température critique.
- Le liquide à la pression de saturation, moyennement visqueuse.
- Le liquide fortement visqueux à basse pression.

Pour les mélanges on distingue deux cas :

- ✓ les mélanges peu visqueux, proches de la température pseudo critique.
- ✓ les mélanges moyennement et fortement visqueux.

Détermination de la viscosité pour les mélanges d'hydrocarbures :

1. mélanges d'hydrocarbures de faible densité :

lorsque la masse volumique réduite est faible, il est possible d'utiliser la relation de Dean et Stiel, étendue aux mélanges, pour déterminer la viscosité :

$$\mu_m = \mu_{gpm} + \mu_{scm} f(\rho_r) \quad (2.79)$$

$$\mu_{scm} = \mu_{am} * M^{1/2} * P_{cm}^{-2/3} * T_{cm}^{-1/6} \quad (2.80)$$

$$\mu_{ai} = \mu_{sci} / \mu_{ai} M_i^{1/2} * P_{ci}^{-2/3} * T_{ci}^{-1/6} \quad (2.81)$$

$$\mu_{am} = \sum (x_i * \mu_{ai}) \quad (2.82)$$

Avec :

M_i : masse molaire du constituant i [kg/kmol]

P_{ci} : pression critique du constituant i [bar]

T_{ci} : température critique du constituant i [K]

μ_{sci} : coefficient de calage de la viscosité du constituant i [mPa.s]

μ_{ai} : coefficient de viscosité du constituant i [mPa.s]

M : masse molaire du mélange [kg/kmol]

P_{cm} : pression pseudo-critique du mélange [bar]

T_{cm} : température pseudo-critique du mélange [K]

x_i : fraction molaire du constituant i

μ_m : viscosité du mélange liquide à T et P [mPa.s]

μ_{gpm} : viscosité du mélange à l'état de gaz parfait à T [mPa.s]

ρ_r : masse volumique réduite.

La précision moyenne est d'environ de 30%. La relation que si la masse volumique est inférieure à 2.5 et la température réduite de mélange supérieure à 0.80.

2. Mélange d'hydrocarbure visqueux :

D'une façon générale, il n'est pas aisé de prédire la viscosité d'un mélange de constituants visqueux. Certains mélanges binaires, tels que méthanol-eau, possède des viscosités plus élevées que chacun des constituants.

Pour les hydrocarbures, on a proposé trois pondérations qui donnent des résultats satisfaisants :

- Pondération classique :

$$\mu_m = \left[\sum (x_i * \mu_i^{1/3}) \right]^3 \quad (2.83)$$

- Pondération de Mehrotra :

$$\text{Log}(\mu_m + 0.8) = \sum [x_i * M_i^{1/2} \text{log}(\mu_i + 0.8)] / M_m^{1/2} \quad (2.84)$$

- Pondération ASTM:

$$\text{Log}(\text{log}(v_m + f(v_m))) = \sum [x_{wi} * \text{Log}(\text{log}(v_i + f(v_i)))] \quad (2.85)$$

Avec:

- x_i : fraction molaire du constituant i
- x_{wi} : fraction massique du constituant i
- M_i : masse molaire du constituant i [kg/kmol]
- M_m : masse molaire du mélange [kg/kmol]
- μ_m : viscosité absolue du mélange [mPa.s]
- μ_i : viscosité du constituant i [mPa.s]
- v_i : viscosité cinématique du constituant i [mm²/s]
- v_m : viscosité cinématique du mélange [mm²/s]
- Log** : logarithme de base 10

III.4.4. La tension superficielle : [2]

C'est une force résultante de la cohésion, qui abaisse au minimum le nombre de molécules a la surface d'un liquide. Cela crée une sorte d'enveloppe invisible qui occupe la petite surface possible. La tension superficielle représente la force de la pellicule de surface du liquide.

Lorsqu'on applique ce principe a une suspension de minéraux (barbotine d'email ou de coulage), on peut observer que la tension superficielle de l'eau crée en surface une couche qui contient les plus fines particules de la suspension. Cette couche est très mince et se crée spontanément.

La tension interfaciale s'exprime usuellement en mN/m ou dyne/cm. Elle mesure la tendance que possède un liquide à former un interface dans la surface est minimale. La tension superficielle diminue lorsque la température augmente.

1. estimation de la tension superficielle d'un hydrocarbure pur :

La tension de surface est calculée, à partir du parachor et des masses volumiques des phases en équilibre, par la méthode de sugden.

$$\sigma = [P_a(\rho_l - \rho_g)/1000M]^4 \quad (2.86)$$

Avec :

- P_a : parachor $[10^3 \text{ (mN/m)}^{0.25} \text{ (m}^3 \text{/kmol)}]$
- M : masse molaire $[\text{kg/kmol}]$
- ρ_l : masse volumique du liquide $[\text{kg/m}^3]$
- ρ_g : masse volumique du gaz $[\text{kg/m}^3]$
- σ : tension interfaciale $[\text{mN/m}]$

Cette méthode possède une précision moyenne d'environ 5% et ne s'applique qu'à des températures réduite à 0.9.

2. Estimation de la tension superficielle des mélanges :

Pour les mélanges, la loi de pondération est la suivante :

$$\sigma_m = \sum_{i=1}^n [P_{ai}(\rho_l \cdot x_i / M_l - \rho_g \cdot y_i / M_g) / 1000]^4 \quad (2.87)$$

Avec:

- σ_m : tension interfaciale du mélange $[\text{mN/m}]$
- P_{ai} : parachor du constituant i
- x_i : fraction molaire du constituant i en phase liquide
- y_i : fraction molaire du constituant i en phase gazeuse.
- ρ_l : masse volumique du liquide $[\text{kg/m}^3]$
- ρ_g : masse volumique du gaz $[\text{kg/m}^3]$
- M_l : masse molaire du liquide $[\text{kg/kmol}]$
- M_g : masse molaire du gaz $[\text{kg/kmol}]$

3. Estimation de la tension superficielle des fractions pétrolières : [2]

La tension superficielle d'une fraction pétrolière à 20°C, peut être estimée par la formule suivante, citée par l'API :

$$\sigma_f = 673,3(1 - 293,15/T_{cf})^{1,232}/K_w \quad (2.88)$$

Avec :

- σ_f : tension superficielle de la fraction pétrolière f à 20°C $[\text{mN/m}]$
- K_w : facteur de caractérisation de Watson
- T_{cf} : température pseudo-critique de la fraction f $[\text{K}]$

La précision de cette méthode est d'environ de 10%.

III.5. Les propriétés spécifiques :

III.5.1. Facteur de caractérisation de Watson K_{uop} : [2]

Le facteur de caractérisation K_{UOP} a été introduit par les chercheurs de la société 'Universal Oil Products Co.'

Il repose sur les constatations que la densité des hydrocarbures est liée à leur rapport H/C (donc à leur caractère chimique) et que leur point d'ébullition est lié à leur nombre d'atomes de carbone. Il a été ainsi défini un facteur de caractérisation K_{UOP} (ou K_w) pour les corps purs, faisant intervenir uniquement leur point d'ébullition et leur masse volumique.

$$K_{UOP} = [(T_{eb}/1.8)^{1/3}]/S \quad (2.89)$$

T_{eb} : étant la température d'ébullition exprimée en °R

S : étant la densité standard $d_{15.6}^{15.6}$.

Le K_{UOP} des hydrocarbures purs examinés est alors de :

- 13 pour les paraffines.
- 12 pour les hydrocarbures où le poids relatif des chaînes et cycles sont équivalents.
- 11 pour les naphthènes purs.
- 10 pour les aromatiques purs.

Pour élargir l'application de ce facteur de caractérisation aux mélanges complexes d'hydrocarbures que sont les coupes pétrolières, il a alors fallu introduire le concept d'une température moyenne pondérée d'ébullition d'une coupe de pétrole. Celle-ci est calculée à partir des courbes de distillation soit ASTM, soit TBP. La température moyenne pondérée (TMP) est alors définie à partir de la température à laquelle distillent 10, 20, 50, 80 ou 90% du produit étudié. Dans la formule ci-dessus, elle remplacera la température d'ébullition du corps pur.

On définit ainsi :

- pour un pétrole brut à partir de sa courbe de distillation TBP, la température moyenne pondérée (en volume) $T = (T_{20} + T_{50} + T_{80})/3$.
- Pour une coupe pétrolière à partir de sa courbe de distillation ASTM, la température moyenne pondérée (en volume) :

$$T = (T_{10} + 2T_{50} + T_{90})/4.$$

Corrélations :

➤ Estimation du facteur de caractérisation :

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

❖ Watson (1983) :

$$K_{uop} = 4.5579M^{0.15178} \cdot SpGr^{0.84573} \quad (2.90)$$

❖ Skander-Chitour :

$$K_{uop} = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4 \quad (2.91)$$

Avec :

N : nombre d'atome de carbone.

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

III.5.2. Le point d'aniline :[5]

Définition :

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et du produit à examiner sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net.

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit étudié. Il entre dans des formules de caractérisation de différentes propriétés.

Pour les corps purs, les paraffines ont les points d'aniline les plus grands, les aromatiques les plus faibles et les naphthènes ont les points d'aniline intermédiaires.

La mesure du point d'aniline avant et après l'élimination des aromatiques peut servir à l'étude de la composition d'une fraction pétrolière [4].

Mesure expérimentales [4] :

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétrolières est régie par des normes telle que la norme ASTM D61 164.

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10 cm³ d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce jusqu'à obtention d'une seule phase. Le refroidissement à une vitesse constante du mélange homogène entraînera l'apparition d'un trouble net à une température donnée correspondante au point d'aniline.

Corrélations :

➤ Estimation du point d'aniline des corps purs :

❖ Corrélations de Skander-Chitour [4] :

Ces auteurs ont proposé une corrélation donnant le point d'aniline en fonction du nombre d'atome de carbone pour les n-paraffines , les n-alkylcyclohexanes et n-alkylbenzènes.

$$PA = a + b / (1 + (N / c))^d \quad (2.92)$$

PA : point d'aniline

N : le nombre d'atome de carbone.

Les constantes a, b et d sont des paramètres qui dépendent de la propriété de la famille chimique de l'hydrocarbures étudiée. Leurs valeurs sont données dans le **tableau (2.3)** suivant :

Tableau (2.7) : valeurs des constantes a, b, c, et d de la corrélation de Skander-Chitour.

| PA (°C) | a | b | c | D |
|--------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| n-paraffines | 333.64213 | 97.48626 | 22.396911 | -2.0066929 |
| Naphtènes | 296.00338 | 97.638592 | 12.98634 | -2.7272983 |
| Aromatiques | 237.028 | 634.49156 | 50.006516 | -2.3025448 |

➤ **Estimation du point d'aniline des fractions pétrolières [4] :**

Il existe des méthodes de calcul du point d'aniline des fractions pétrolières, nous citons quelques-unes d'entre-elles :

❖ **Additivité :**

$$PA = PA_P \cdot X_P + PA_N \cdot X_N + PA_A \cdot X_A \quad (2.93)$$

❖ **Walsh et Mortmer (1971) :**

$$PA = 68.25 - 1.498 \cdot N_{50\%} + \frac{100.5 \cdot N_{50\%}}{3 \cdot d_{20}^4} \quad (2.94)$$

$N_{50\%}$: Nombre d'atomes de carbone de la normale paraffine à 50%.

III.6. Les propriétés thermodynamiques :

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

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

Dans le cadre de ce travail, on va s'intéresser à la propriété suivante : la chaleur spécifique.

III.6.1 La chaleur spécifique :

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'un système pour augmenter sa température d'un degré. L'unité de chaleur spécifique est donc la même dans les systèmes métriques et anglo-saxon. Industriellement, on prend pour unité de poids le Kilogramme ou la tonne ou la livre. Dans ces conditions, on a donc :

$$\text{Kcal/Kg} \cdot ^\circ\text{C} = \text{th} / \text{t} \cdot ^\circ\text{C} = \text{Btu} / \text{lb} \cdot ^\circ\text{F}$$

Sauf mention spéciale, dans un but de simplification, le terme calorie signifiera toujours Kcal, la calorie-gramme étant réservée aux études de laboratoire.

Pour une quantité de matière égale à une mole, on parle de capacité calorifique molaire et pour une quantité de matière égale à un gramme on parle de capacité calorifique massique.

a. La chaleur spécifique des corps purs :

1. l'état gazeux :

En dépit de la loi de JOULE, l'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de sa température. Il s'ensuit que :

$$C_p = C_v + R \quad \text{avec} \quad C_v = 3/2R \quad \text{pour un gaz monoatomique.}$$

Pour un gaz réel :

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

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2.95)$$

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

Le diagramme de la **figure (2.2)**, fournit à pression atmosphérique les capacités calorifiques de quelques hydrocarbures ainsi que certains gaz. Sous des pressions supérieures à 1 atm, HOUGEN et WATSON ont établi en coordonnées pseudo-réduites, un faisceau de courbes qui permettent de corriger les capacités calorifiques molaires des gaz.

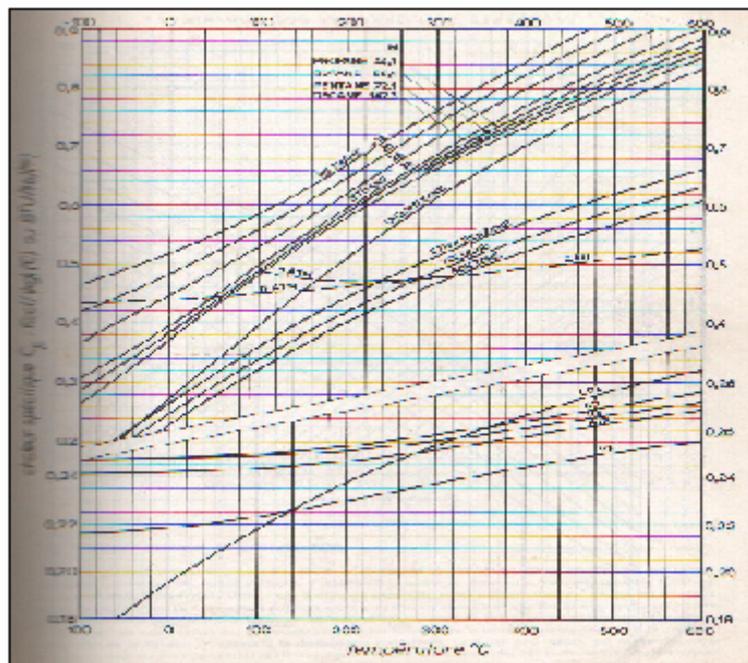


Fig (2.2) : Chaleur spécifique des hydrocarbures gazeux et de quelques gaz Courants sous 1 atm.

La capacité calorifique par la méthode de contribution de groupes :

La thermodynamique statistique permet d'établir la fonction de partition du gaz parfait à partir des énergies de translation, de rotation de tout ou partie de la molécule, et de vibration

longitudinales et transversales des liaisons inter atomiques.

Les paramètres nécessaires pour appliquer les expressions obtenues sont la masse moléculaire, les moments d'inertie de la molécule et des groupements constitutifs, les fréquences Raman ou infrarouges d'absorption. Ceux qui sont relatifs à la géométrie moléculaire (angle et longueurs de liaison) sont caractéristiques des groupements atomiques, et, en ce qui concerne les fréquences d'absorption, on sait qu'elles sont, en première approximation, liées à la nature de la liaison considérée et peu sensibles à l'environnement. Il est donc naturel que les propriétés thermodynamiques du gaz parfait, capacité calorifique molaire, entropie rapportée au zéro absolu, puissent être décomposées en contributions de groupes.

Pour des molécules ou des groupes, la symétrie éventuelle de certaines structures peut rendre indiscernables plusieurs configurations distinctes : il en est ainsi, par exemple des trois positions du groupe méthyl obtenues par une rotation de 120° autour de la liaison C-C, ou encore des douze positions de la molécule de méthane, obtenues elles aussi par rotation de 120° autour de l'une des quatre liaisons C-H. Il doit en être évidemment tenu compte dans l'évaluation d'une grandeur telle que l'entropie, liée au «degré d'ordre» d'un système. Cette symétrie s'exprime par le «degré de symétrie externe » et le « degré de symétrie global » de la molécule. Le degré de symétrie externe σ est égal au nombre de positions indiscernables que peut prendre la molécule par simple rotation rigide sur elle-même. Son estimation est facilitée par l'emploi de modèles moléculaires et à titre d'exemples le tableau (2.5) en fournit la valeur pour quelques structures.

Tableau (2.8) : Nombre de symétrie externe de quelque composés.

| Composé | σ | Composé | σ |
|-------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Butène 1 | 1 | Chlorure de méthyle | 3 |
| Éthanol | 1 | Trichloroacétonitrile | 3 |
| Butanol tertiaire | 1 | Paraxylène | 4 |
| Butadiène 1 3 | 2 | Éthylène | 4 |
| Propane | 2 | Anthracène | 4 |
| Orthoxylène | 2 | 1,3,5 triméthylbenzène | 6 |
| Métaxylène | 2 | Benzène | 12 |
| Isobutane | 3 | Néopentane | 12 |
| Ammoniac | 3 | Tétrachlorure de carbone | 12 |

La symétrie globale, s , en diffère essentiellement par la rotation des groupes méthyle, et l'on écrira dont

$$s = \sigma \times 3^n \quad (2.96)$$

n : étant égal au nombre de groupes méthyle dans la molécule. Certaines corrélations incorporent la symétrie de ces groupes méthyle dans leur contribution; il n'est alors tenu compte explicitement que de la symétrie externe.

On est enfin amené à introduire certains termes correctifs liés aux isoméries cis/trans, ou à la position (ortho, méta, para) des substituants sur le noyau aromatique.

On écrira donc :

$$c_p^0 = \sum_i N_i \Delta c_{p,i}^0 + \sum_j N_j \Delta c_{p,j}^0 \quad (2.97)$$

$$s^0 = \sum_i N_i \Delta s_i^0 + \sum_j N_j \Delta' s_j^0 - R \ln s \quad \text{Ou} \quad s^0 = \sum_i N_i \Delta s_i^0 + \sum_j N_j \Delta' s_j^0 - R \ln \sigma \quad (2.98)$$

En désignant par Δ et Δ' les contributions et les termes correctifs relatifs à la capacité calorifique et à l'entropie, respectivement, par N_i le nombre de groupes de type i , N_j le nombre de correction de type j .

Le tableau (2.6) donne un exemple, limité aux structures hydrocarbonées, d'une telle corrélation (Benson et al., 1969) qui porte également sur les groupes contenant une double liaison, une triple liaison, sur les dérivés halogénés et soufrés, les alcools, les éthers, les cétones, les amines, les nitriles.

Tableau (2.9) : contribution de groupes pour le calcul de la capacité calorifique molaire à pression constante et de l'entropie molaire. Etat standard : gaz parfait, $P^0 = 1$ bar, Température 298.15 K (Benson et al., 1969)

| Groupes | Δc_p^0 (cal) | Δs^0 (cal·K ⁻¹) |
|--|-------------------------|--|
| C—(C) (H) ₃ | 6.19 | 30.41 |
| C—(C) ₂ (H) ₂ | 5.50 | 9.42 |
| C—(C) ₃ (H) | 4.54 | -12.07 |
| C—(C) ₄ | 4.37 | -35.10 |
| C _{ar} —(C _{ar}) ₂ (H) | 3.24 | 11.53 |
| C _{ar} —(C _{ar}) ₂ (C) | 2.67 | -7.69 |
| C—(C _{ar}) (H) ₃ | 6.19 | 30.41 |
| C—(C _{ar}) (C) (H) ₂ | 5.84 | 9.3 |
| C—(C _{ar}) (C) ₂ H | 4.88 | -12.2 |
| Chaque interaction ortho | 1.12 | -1.61 |

On doit également citer la méthode proposée par Rihani et Doraiswamy (1965) : elle fournit les contributions de groupes sous la forme d'une fonction polynomiale de la température, $c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$ dont le tableau (2.7) donne quelques exemples.

La définition des groupes est moins détaillée que dans le travail de Benson, mais, de ce fait, l'application de la méthode est plus simple et le risque d'erreur moindre.

Tableau (2.10) : contribution de groupes pour le calcul de la capacité calorifique molaire à pression constante Etat standard : gaz parfait, $P_0 = 1$ bar (Rihani et Doraisway, 1995). Unités : cal.mol⁻¹

| Groupes | Δa | $\Delta b \cdot 10^{-2}$ | $\Delta c \cdot 10^4$ | $\Delta d \cdot 10^8$ |
|---------------------------|------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CH ₃ | 0.608 7 | 2,143 3 | -0.085 2 | 0.113 5 |
| CH ₂ | 0.394 5 | 2,136 3 | -0,119 7 | 0.2596 |
| CH | -3.523 2 | 3,415 8 | -0,281 6 | 0.801 5 |
| C | -5.830 7 | 4,454 1 | -0,420 8 | 1,2630 |
| C _{ar} H | -1,457 2 | 1,914 7 | -0,123 3 | 0,298 5 |
| C _{ar} (1) | -1,388 3 | 1,515 9 | -0,106 9 | 0,265 9 |
| C _{ar} (2) | 0,121 9 | 1,217 0 | -0,085 5 | 0,212 2 |

(1) Carbone aromatique lié à un carbone aromatique et à un carbone aliphatique (toluène).
 (2) Carbone aromatique lié à deux carbonnes aromatiques (naphthalène).

2. l'état liquide : [3]

La chaleur spécifique à l'état liquide est une fonction pratiquement linéaire de la température, sauf pour les hydrocarbures légers (C₅-), comme le montre la **figure (2.3)**. Elle dépend également de la densité et de la nature chimique des hydrocarbures des fractions, ce dont il est tenu compte par une courbe de correction en fonction du facteur de caractérisation (formule numéro).

La corrélation de LAURIA-BENSON :

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{cal/gmole.}^\circ\text{K}) \quad (2.99)$$

Les constants A, B, C et D sont données pour les divers groupements. Cette équation n'est cependant valable qu'au dessous du point d'ébullition. Cette méthode est généralement précise à moins de 1 cal/gmole.°K.

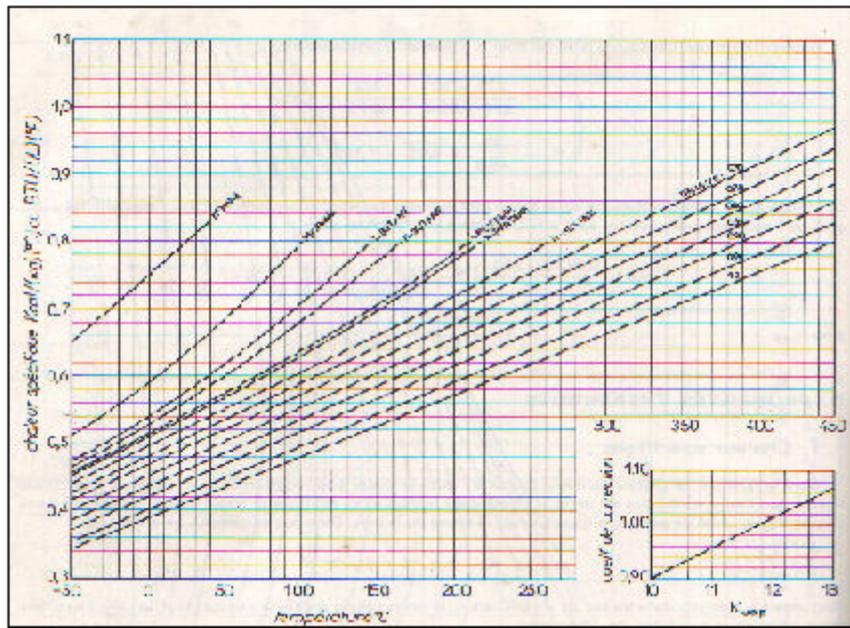


Fig (2.3) : chaleur spécifique des hydrocarbures et fractions pétrolières liquides

La chaleur spécifique à pression constante à l'état vapeur est une fonction des mêmes variables, mais elle dépend en outre d'une façon très sensible de la pression. La **figure (2.2)** donne les chaleurs spécifiques des hydrocarbures légers et de quelques gaz sous pression atmosphérique ou inférieure. La **figure (2.4)** sera utilisée pour les fractions pétrolières gazeuses caractérisées par leur K_{uop}. Enfin, la **figure (2.6)** publiée par Hougen et Watson et établie en fonction des coordonnées réduites permet l'estimation des chaleurs spécifiques molaires sous des pressions supérieures à 1 atm. En donnant le terme correctif ΔC_p.

b)-Chaleur spécifique des mélanges de corps purs : [2]

La chaleur spécifique d'un mélange de corps purs peut se calculer de deux façons différentes :

b.1)- Loi de pondération des chaleurs spécifiques des constituants purs :

La façon la plus simple consiste à pondérer les C_{pl} de chaque constituant selon l'équation suivante :

$$C_{plm} = \sum (C_{pli} * X_{wi}) \quad (2.100)$$

Avec :

C_{plm} : chaleur spécifique du mélange à l'état liquide. [Kj / (Kg.K)]

C_{pli} : chaleur spécifique du constituant i à l'état liquide. [Kj / (Kg.K)]

X_{wi} : fraction massique du constituant i

b.2-) loi des états correspondants pour le calcul de C_{pl} :

L'autre façon consiste à utiliser la loi des états correspondants et à calculer le C_{pl} du mélange en phase liquide à partir de celui du mélange à l'état de gaz parfait et d'une correction appropriée :

$$C_{plm} = C_{pgpm} + R/M_m * dc_{pr} \quad (2.101)$$

Avec :

C_{plm} : chaleur spécifique du mélange à l'état liquide à T et P. [Kj / (Kg.K)]

C_{pgpm} : chaleur spécifique du mélange à l'état de gaz parfait à T. [Kj / (Kg.K)]

M_m : Masse molaire du mélange [Kg/ Kmol]

dc_{pr} : correction réduite de C_{pl} , fonction de $T_{r,m}$, $P_{r,m}$ et W_m

R : constante des gaz parfaits [8.314Kg/ (Kmol.K)]

Le terme dc_{pr} est calculé par les expressions suivantes :

$$dc_{pr} = dc_{pr1} + 2.5138 * w_m * (dc_{pr2} - dc_{pr1}) \quad (2.102)$$

Avec :

dc_{pr1} : Correction réduite de C_p calculée pour le fluide de référence 1 (méthane)

dc_{pr2} : Correction réduite de C_p calculée pour le fluide de référence 2 (n-octane)

Cette expression s'écrit également :

$$dc_{pr} = dc_{pr1} + w_m * dC_{prb} \text{ et } dC_{prb} = 2.5138 * (dc_{pr2} - dc_{pr1}) \quad (2.103)$$

Lorsque la température réduite est inférieure à 0.85, dc_{pr} dépend peu de la pression. Le **tableau (2.11)** fournit les valeurs des corrections des C_{pl} et d'enthalpie calculées par le modèle de Lee Kesler.

En pratique, dc_{pr} peut être calculé par différence finie à partir des corrections réduites d'enthalpie, par une relation de type :

$$dc_{pr}(T_{r,m}, P_{r,m}) = 1000(dH_r'(T_{r,m}', P_{r,m}') - dH_r(T_{r,m}, P_{r,m})) \quad (2.104)$$

$$T_{r,m}' = 0.999 T_{r,m}$$

Avec :

dH_r : correction réduite d'enthalpie calculée à $T_{r,m}$ et $P_{r,m}$

dH_r' : correction réduite d'enthalpie calculée à $T_{r,m}'$ et $P_{r,m}'$

$T_{r,m}$: Température réduite du mélange

P_{r_m} : Pression réduite du mélange

| T_{r_m} | DH_{r_1} | dH_{r_b} | dC_{pr_1} | dC_{pr_b} |
|-----------|------------|------------|-------------|-------------|
| 0,300 | 6,046 | 11,099 | 2,798 | 8,481 |
| 0,350 | 5,908 | 10,656 | 2,807 | 9,780 |
| 0,400 | 5,764 | 10,120 | 2,931 | 11,482 |
| 0,450 | 5,616 | 9,515 | 2,989 | 12,653 |
| 0,500 | 5,466 | 8,868 | 3,005 | 13,113 |
| 0,550 | 5,316 | 8,209 | 3,004 | 13,040 |
| 0,600 | 5,116 | 7,567 | 3,012 | 12,683 |
| 0,650 | 5,015 | 6,945 | 3,058 | 12,153 |
| 0,700 | 4,860 | 6,353 | 3,177 | 11,550 |
| 0,750 | 4,695 | 5,790 | 3,418 | 10,939 |
| 0,800 | 4,515 | 5,254 | 3,854 | 10,414 |
| 0,850 | 4,302 | 4,748 | 4,851 | 9,753 |

Tableau (2.11) : corrections réduites de C_{p1} et d'enthalpie H_1 à pression nulle pour $0,3 < T_{r_m} < 0,85$.

C)- La chaleur spécifique des fractions pétrolières :

C.1)- Fractions pétrolières à l'état gazeux :[3]

La capacité des fractions à l'état de gaz peut être estimée moyennant l'équation empirique suivante :

$$C_p = (4 - SpGr)(T - 670)/6450 \quad (2.105)$$

Ou C_p est la capacité calorifique exprimée en Btu / Lb.mole, et la température T est exprimée en °F.

L'écart moyen est de 20%. Entre 0 et 1400°F, on peut utiliser l'équation suivante : C_p est en Btu / Lb °F et T en °F. L'erreur moyenne est de 5% pour des valeurs de températures comprises entre 400°F et 750°F.

Cette équation a été traduite sous la forme d'un abaque afin de faciliter son utilisation (**figure 2.4**).

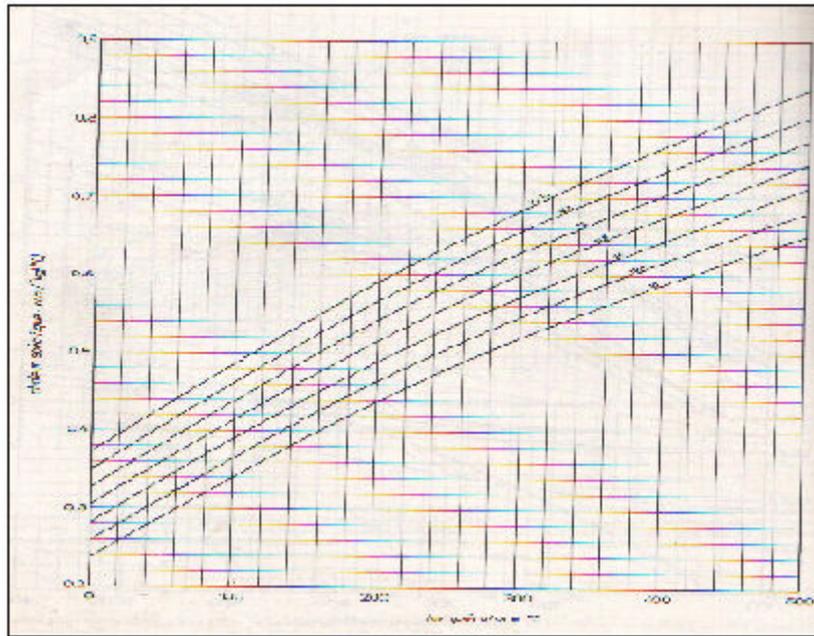


Fig (2.4) : Chaleur spécifique des fractions pétrolières gazeuses sous 0-1atm

C.2)- Fractions pétrolières à l'état liquides:[2]

La chaleur spécifique isobare d'une fraction pétrolière liquide est estimée grâce à une corrélation due à Watson et Nelson (1933), qui a été reprise par Johnson et Grayson (1961) ainsi que par Lee et Kesler (1975).

Cette relation est valable à basse pression :

$$C_{pl} = 4.185 \cdot (0.35 + 0.055K_w) \cdot (0.3065 - 0.16734S + T \cdot (1.467 \cdot 10^{-3} - 5.508 \cdot 10^{-4} S)) \quad (2.106)$$

Avec :

K_w : facteur de caractérisation de Watson.

S : densité standard

T : température en [K]

C_{pl} : chaleur spécifique isobare massique [Kj / (Kg.K)]

Cette relation ne doit pas être appliquée aux températures inférieures à 0°C. Sa précision moyenne est de l'ordre de 5%. Pour un facteur de Watson de 11.8, le C_{pl} peut être obtenu par la courbe de la **figure (2.5)**. Pour un facteur K_w différent, la correction à apporter est la suivante.

$$C_{pl} = C'_{pl} \cdot (0.35 + K_w) \quad (2.107)$$

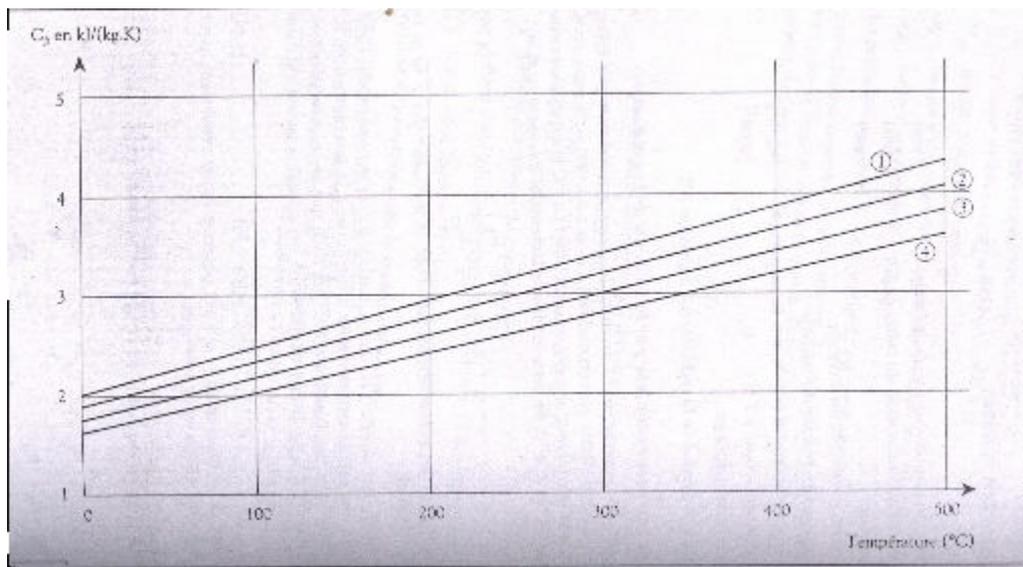


Fig (2.5) Chaleur spécifique des fractions pétrolières liquides avec ($K_{oup} = 11.8$) 1- $S = 0.7$ 2- $S = 0.8$ 3- $S = 0.9$ 4- $S = 1.0$

Avec :

C_{pl} : chaleur spécifique isobare massique du liquide [Kj / (Kg.K)]

C_{pl} chaleur spécifique isobare massique du liquide dont K_w est de 11.8 [Kj / (Kg.K)]

FALLON et WATSON ont proposé une équation empirique pour la capacité calorifique des fractions pétrolières liquides :

$$C_p = [(0.355 + 0.128 \cdot 10^{-2} API) + (0.503 + 0.117 \cdot 10^{-2} API) 10^{-3} T] \cdot [0.05 K_{uop} + 0.41] \quad (2.108)$$

C_p est exprimé en Btu/Lb °F et T en °F.

On peut également utiliser le diagramme de la **figure (2.3)**. Dans ce cas, la capacité calorifique de la fraction pétrolière dépend de la densité de la fraction et de sa mesure chimique par l'intermédiaire du K_{uop} .

L'équation suivante permet de calculer la capacité calorifique des fractions pétrolières liquides avec une erreur de 5% :

$$C_p = \frac{0.388 + 0.00045T}{SpGr^{0.5}} \quad (2.109)$$

Où C_p est donnée en Btu/Lb °F et la température en °F.

Cette équation est valable uniquement dans les cas suivants :

$$30^\circ F < T < 400^\circ F$$

Et

$$0.75 < SpGr < 0.96$$

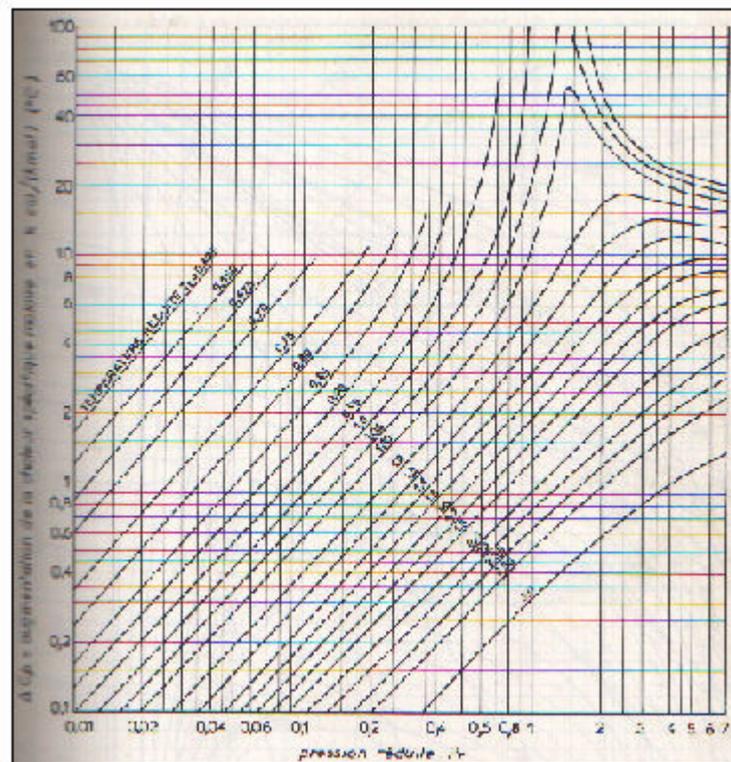


Fig (2.6) : correction de la chaleur spécifique molaire en fonction de la pression.

Corrélation de Lee Kesler :

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

$$C_p = A + BT + CT^2 + CF(A' + B'T + C'T^2) \tag{2.110}$$

$$A = -0.32646 + 0.02678 K$$

$$B = -(1.3892 - 1.2122 K + 0.03803 K^2) \cdot 10^{-4}$$

$$C = -1.5393 \cdot 10^{-7}$$

$$A' = -0.0084773 + 0.080809 SG$$

$$B' = (2.1773 - 2.0826 SG) \cdot 10^{-4}$$

$$C' = -(0.78649 - 0.70423 SG) \cdot 10^{-7}$$

$$CF = [(12.8/K - 1) \cdot (10/K - 1) \cdot 100]^2$$

SG : SpGr et K : Kuop

Conclusion:

Les propriétés physico-chimiques peuvent, en principe, être évaluées à partir de la structure moléculaire. C'est là une approche qui se développe mais qui ne peut encore être substituée aux méthodes plus empiriques; celles-ci, corrélations par états correspondants, contributions de groupes, reposent, elles aussi, sur le concept d'interactions moléculaires, mais de manière implicite ; elles n'ont pu se développer que grâce à l'acquisition de données expérimentales, qu'elles rassemblent en une structure plus concise. Ce support expérimental fait leur force, mais leur impose des limites : les appliquer très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

Chapitre III :

Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité calorifique des hydrocarbures en fonction de la température

I.1. Introduction :

Les méthodes de contribution de groupes ont connu un grand succès et un développement remarquable. Cependant, leur application très au-delà du domaine dans lequel elles ont été définies peut entraîner des erreurs importantes.

De plus, la plupart des méthodes existantes ont présenté des insuffisances, tels que leur échec à prédire correctement les propriétés des isomères d'une part et, d'autre part, celles des hydrocarbures à nombre de carbone élevé. Nous avons dans le cadre de notre étude, tenté de remédier à cela en proposant une nouvelle méthode de contribution de groupes pour l'estimation de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures purs.

Pour aboutir à cette corrélation, nous avons suivi les étapes suivantes :

I.2. Les étapes suivies :

I.2.1. Première étape : Collecte des données

Cette étape consiste à collecter des données de la capacité calorifique des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques issu de la banque de données TRC (The Thermodynamic Research Center) de l'université de Houston au Texas.

Cette opération a permis de recueillir les données de la capacité calorifique en fonction de la température (0 à 700 K avec un pas de 100K) ces résultats ont été enregistrés sur une page d'Excel.

Les valeurs enregistrés ont servis pour le calcul des constantes A, B et C de l'équation polynomiale $C_p = A + B.T + C.T^2$, concernant les hydrocarbures de type normales paraffines, iso paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Et cela à l'aide du logiciel « **Curve** » qui donne la courbe de C_p en fonction de la température, avec une erreur minimale ($r^2 = 0.99$).

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

I.2.2. Deuxième étape : Définition des groupements structuraux.

A partir de la base de données établie, nous avons procédés au choix des groupements structuraux susceptibles d'apporter leurs contribution aux propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les groupements chimiques suivants :

| | | | |
|------------------|--------------------|-----|--|
| -CH ₃ | -CH ₂ - | | caractéristiques des normale paraffines. |
| -CH< | >C< | | caractéristiques des paraffines ramifiées. |
| =CH ₂ | -CH< | =C< | caractéristiques des oléfines. |
| ≡CH | ≡C- | | caractéristiques des alcynes. |

Sur la base de ces différents groupements, nous avons déterminé pour chaque hydrocarbure de la base de données le nombre de chacun des groupements spécifiques présents dans les différentes molécules. Il est à signaler qu'aucune distinction n'a été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la même contribution est attribuée au groupement >CH- dans

le iso paraffines et du alkyl cyclohexane, de même pour le groupement =CH- dans le iso oléfines et dans les alkyl- benzènes.

Ces hypothèses établies, ont permis de remarquer cependant que les groupements ainsi choisis n'étaient pas suffisants pour différencier entre certaines molécules telle que les isomères de positions, de même qu'ils ne permettent pas de distinguer entre les différentes familles d'hydrocarbures, en l'occurrence les naphènes et les aromatiques par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour palier à cela, nous avons introduit des facteurs correctifs dans la corrélation de contribution de groupes pour tenir compte de ces effets comme ceci :

- Effets de proximité dus à la présence de groupement de type -CH₃
C(CH₃)₃, C(CH₃)₂, C(CH₃)
C(CH₃)C(CH₃), C(CH₃)₁C(CH₃)₂, C(CH₃)₁(CH₃)₃, C(CH₃)₂C(CH₃)₂, C(CH₃)₂C(CH₃)₃
- Corrections dues au cycle saturé (cas des naphènes). Ces corrections sont différentes en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans le cycle.
- Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.
- Corrections dues au noyau aromatique.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques disubstituées : Positions ortho, méta et para.
- Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques trisubstituées.

I.2.3. Troisième étape : Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée :

Une fois les données des constantes de l'équation disponible et les groupements chimiques bien définis. Nous avons procédé à l'élaboration des corrélations de contribution de groupes.

Nous avons alors proposé une corrélation de forme généralisée reliant la propriété θ et les valeurs des contributions $\Delta\theta$, des groupements de type i , tel que le montre l'équation suivante :

$$F(\theta) = a + b \cdot \sum n_i \Delta\theta_i + c \cdot (\sum n_i \Delta\theta_i)^m + d \cdot (\sum n_i \Delta\theta_i)^n \quad (3.1)$$

terme $\sum \Delta\theta_i$ comprend aussi bien les valeurs des contributions des groupements spécifiques que les facteurs correctifs.

n_i : nombre de groupements

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

La forme généralisée de l'équation (3.1) a été établie de manière à tester plusieurs types d'équations pour une même propriété. Vingt (20) équations dérivant de la forme généralisée sont obtenues en combinant différents cas particuliers selon que l'on annule un, deux ou trois termes de l'équation généralisée comme suit :

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

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

- $F(\theta) = \theta$

- $F(\theta)=\exp(\theta/p)$
- $F(\theta)=(1/\theta)^p$
- $F(\theta)=(MM/\theta)$
- $F(\theta)=(T_{eb}/\theta)$

Où θ représente le paramètre de l'équation polynomiale (A ,B ou C), MM la masse molaire, T_{eb} la température d'ébullition et p une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Nous allons tester les vingt équations données dans le tableau ci-dessous et à la convergence du processus itératif les valeurs des paramètres des différentes équations de contributions de groupes sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de base de données.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes sont reportées dans le **Tableau (3.1)** suivant. L'objectif de cette opération est de tester différentes formes mathématiques pour sélectionner ensuite celle qui donne l'écart le plus faible par rapport à la banque de données.

Tableau (3.1) : Les 20 équations utilisées pour l'établissement de la corrélation.

| Equation | F(θ) |
|-------------|--|
| Equation 1 | $\theta = bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 2 | $\text{Exp}(\theta/p) = bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 3 | $(1/\theta)^p = bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 4 | $(MM/\theta) = bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 5 | $(Tb/\theta) = bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 6 | $\theta = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 7 | $\text{Exp}(\theta/p) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 8 | $(1/\theta)^p = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 9 | $(MM/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 10 | $(Tb/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ |
| Equation 11 | $\theta = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m$ |
| Equation 12 | $\text{Exp}(\theta/p) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m$ |
| Equation 13 | $(1/\theta)^p = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m$ |
| Equation 14 | $(MM/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m$ |
| Equation 15 | $(Tb/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m$ |
| Equation 16 | $\theta = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m + dx (\sum ni\Delta\theta_i)^n$ |
| Equation 17 | $\text{Exp}(\theta/p) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m + dx (\sum ni\Delta\theta_i)^n$ |
| Equation 18 | $(1/\theta)^p = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m + dx (\sum ni\Delta\theta_i)^n$ |
| Equation 19 | $(MM/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m + dx (\sum ni\Delta\theta_i)^n$ |
| Equation 20 | $\text{Exp}(\theta/p) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i +Cx (\sum ni\Delta\theta_i)^m + dx (\sum ni\Delta\theta_i)^n$ |

I.3. Les équations proposées pour le calcul de capacité calorifique :

Les données expérimentales de la capacité calorifique des hydrocarbures purs ont été obtenues directement de la banque de données TRC.

L'équation proposée par notre corrélation est la suivante :

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3.2)$$

OÙ C_p est exprimée en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et la température T en K

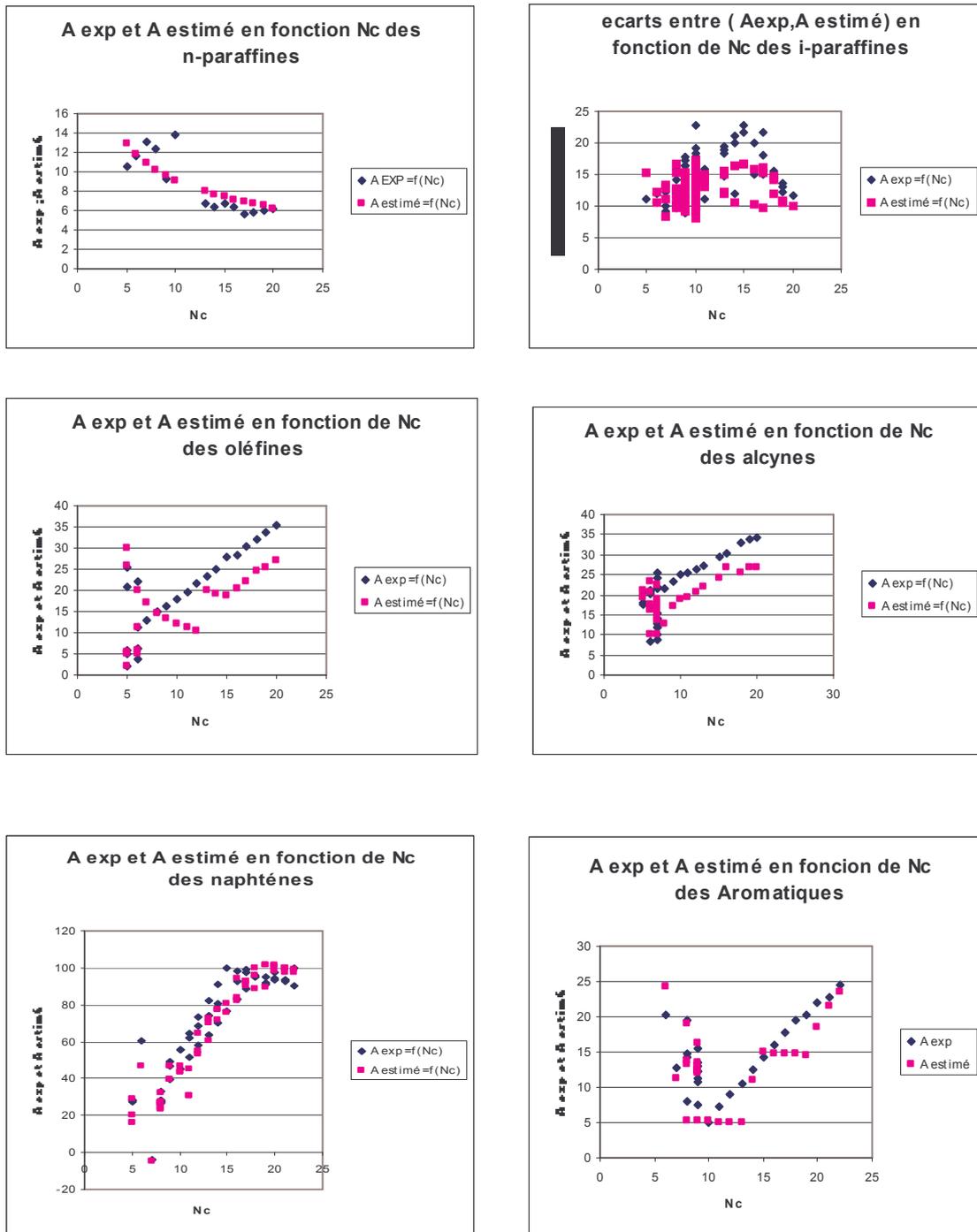
Nous avons alors appliqué la procédure de régression décrite précédemment (à l'aide du logiciel sigmaplot) sur les constantes A, B et C. les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations découlant de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes sont regroupées dans les tableaux (4.2), (4.3), (4.4) respectivement pour les constantes A, B et C.

La constante A :

Tableau (3.2): Ecarts moyens (AAD%) enregistrés par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation de la constante A.

| famille | n-araffines | Isoaraffine | Oléfines | alcynes | Naphtènes | Aromatique | AAD (%) |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Intervalle | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C22 | C5-C22 | |
| NB.pts | 16 | 112 | 22 | 34 | 52 | 27 | 262 |
| Eq1 | 14,41 | 16,53 | 18,60 | 18,35 | 14,08 | 16,58 | 16.32 |
| Eq2 | 14,64 | 13,21 | 20,54 | 23,67 | 12,98 | 18,34 | 15.73 |
| Eq4 | 20,62 | 17,25 | 19,85 | 20,95 | 14,94 | 19,08 | 17.88 |
| Eq5 | 14,85 | 13,94 | 20,98 | 19,87 | 11,55 | 14,30 | 14.92 |
| Eq6 | 14,41 | 21,62 | 17,12 | 38,74 | 15,24 | 20,25 | 21.59 |
| Eq7 | 14,62 | 16,90 | 16,20 | 17,63 | 15,42 | 17,46 | 16.55 |
| Eq8 | 28,30 | 16,48 | 20,69 | 16,47 | 16,49 | 14,09 | 17.36 |
| Eq9 | 20,62 | 18,61 | 20,95 | 18,22 | 25,02 | 19,60 | 20.25 |
| Eq10 | 14,85 | 18,39 | 24,15 | 19,27 | 22,95 | 20,63 | 19.88 |
| Eq11 | 13,21 | 17,81 | 19,62 | 18,25 | 18,13 | 20,95 | 18.09 |
| Eq13 | 14,62 | 12,02 | 22,39 | 13,77 | 90,18 | 21,95 | 29.72 |
| Eq14 | 9,99 | 20,63 | 18,07 | 16,12 | 20,71 | 21,56 | 19.25 |
| Eq15 | 11,33 | 17,75 | 19,42 | 16,77 | 22,03 | 22,11 | 18.63 |
| Eq16 | 13,90 | 20,78 | 17,45 | 17,03 | 20,61 | 22,64 | 19.72 |
| Eq17 | 13,83 | 14,10 | 14,58 | 18,87 | 18,90 | 17,71 | 16.05 |
| Eq18 | 13,81 | 20,95 | 17,71 | 18,64 | 18,90 | 17,22 | 19.14 |
| Eq19 | 9,99 | 15,69 | 20,90 | 18,22 | 19,89 | 12,54 | 16.60 |
| Eq20 | 10,73 | 19,50 | 25,11 | 16,01 | 95,63 | 14,41 | 33.50 |

Fig (3.1) : Représentation graphique du paramètre A.

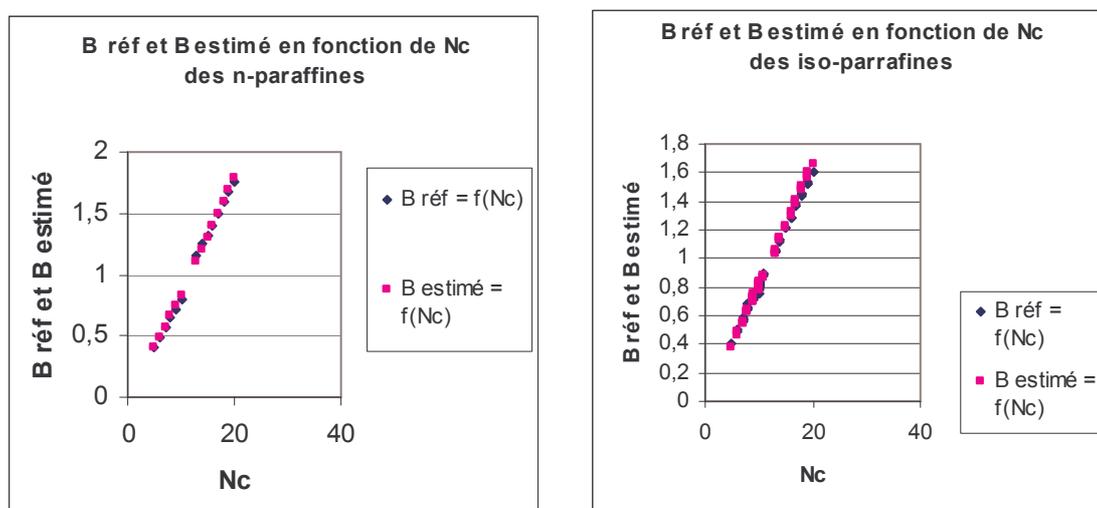


La constante B :

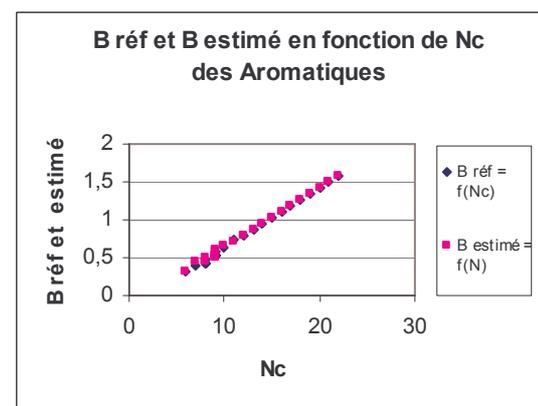
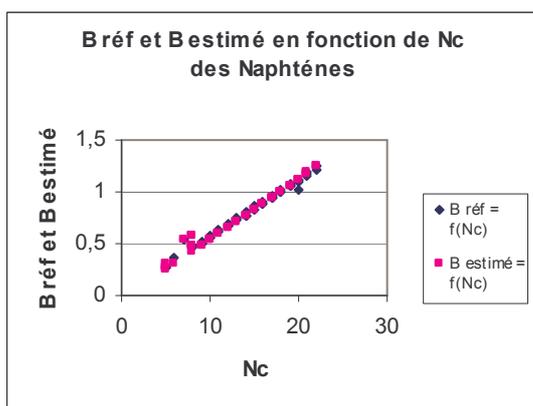
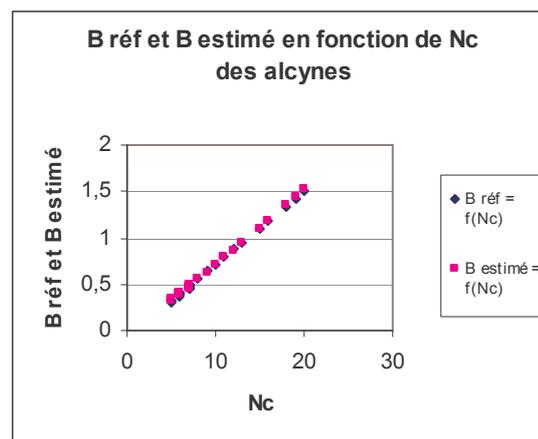
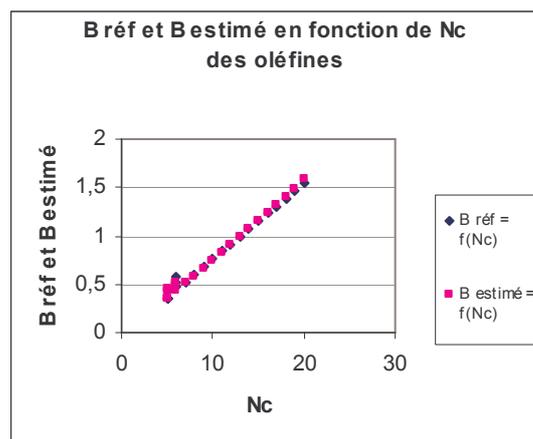
Tableau (3.3): Ecart moyen (AAD%) enregistré par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation de la constante B.

| famille | n- araffines | Iso araffine | Oléfines | alcynes | Naphtènes | Aromatique | AAD (%) |
|------------|-----------------|-----------------|----------|---------|-----------|------------|------------|
| Intervalle | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C22 | C5-C22 | |
| NB.pts | 16 | 112 | 22 | 34 | 52 | 27 | 262 |
| Eq1 | 2.18 | 3.37 | 7.70 | 13.85 | 14.49 | 9.51 | 7,82 |
| Eq2 | 2.32 | 3.41 | 9.12 | 305.45 | 14.32 | 14.86 | 46,15 |
| Eq4 | 2.44 | 2.25 | 3.92 | 2.92 | 4.38 | 3.22 | 3,01 |
| Eq5 | 7.17 | 8.20 | 4.33 | 8.80 | 5.43 | 8.24 | 7,34 |
| Eq6 | 2.18 | 3.37 | 17.31 | 12.41 | 12.17 | 14.60 | 8,48 |
| Eq7 | 3.11 | 3.39 | 10.66 | 10.46 | 16.07 | 8.07 | 7,86 |
| Eq8 | 8.17 | 86.33 | 33.01 | 17.28 | 11.17 | 12.89 | 45,77 |
| Eq9 | 2.44 | 2.26 | 4.71 | 2.91 | 4.39 | 3.22 | 3,08 |
| Eq10 | 7.17 | 8.19 | 4.34 | 8.80 | 5.36 | 8.24 | 7,33 |
| Eq11 | 2.11 | 3.38 | 9.41 | 8.99 | 10.47 | 8.21 | 6,41 |
| Eq13 | 1.39 | 4.12 | 15.13 | 7.40 | 17.14 | 6.93 | 8,14 |
| Eq14 | 1.77 | 4.10 | 14.33 | 13.65 | 13.31 | 6.76 | 8,12 |
| Eq15 | 1.40 | 14.16 | 9.82 | 9.34 | 15.66 | 6.91 | 11,93 |
| Eq16 | 2.17 | 3.37 | 9.48 | 9.13 | 9.81 | 5.87 | 6,07 |
| Eq17 | 1.45 | 3.84 | 8.35 | 9.76 | 11.94 | 11.55 | 7,19 |
| Eq18 | 2.17 | 3.49 | 9.55 | 9.33 | 9.62 | 5.79 | 6,11 |
| Eq19 | 2.44 | 2.23 | 15.76 | 2.73 | 5.35 | 6.63 | 4,49 |
| Eq20 | 2.13 | 11.97 | | | | | |

Fig (3.2) : Représentation graphique du paramètre B.



Chapitre III Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures

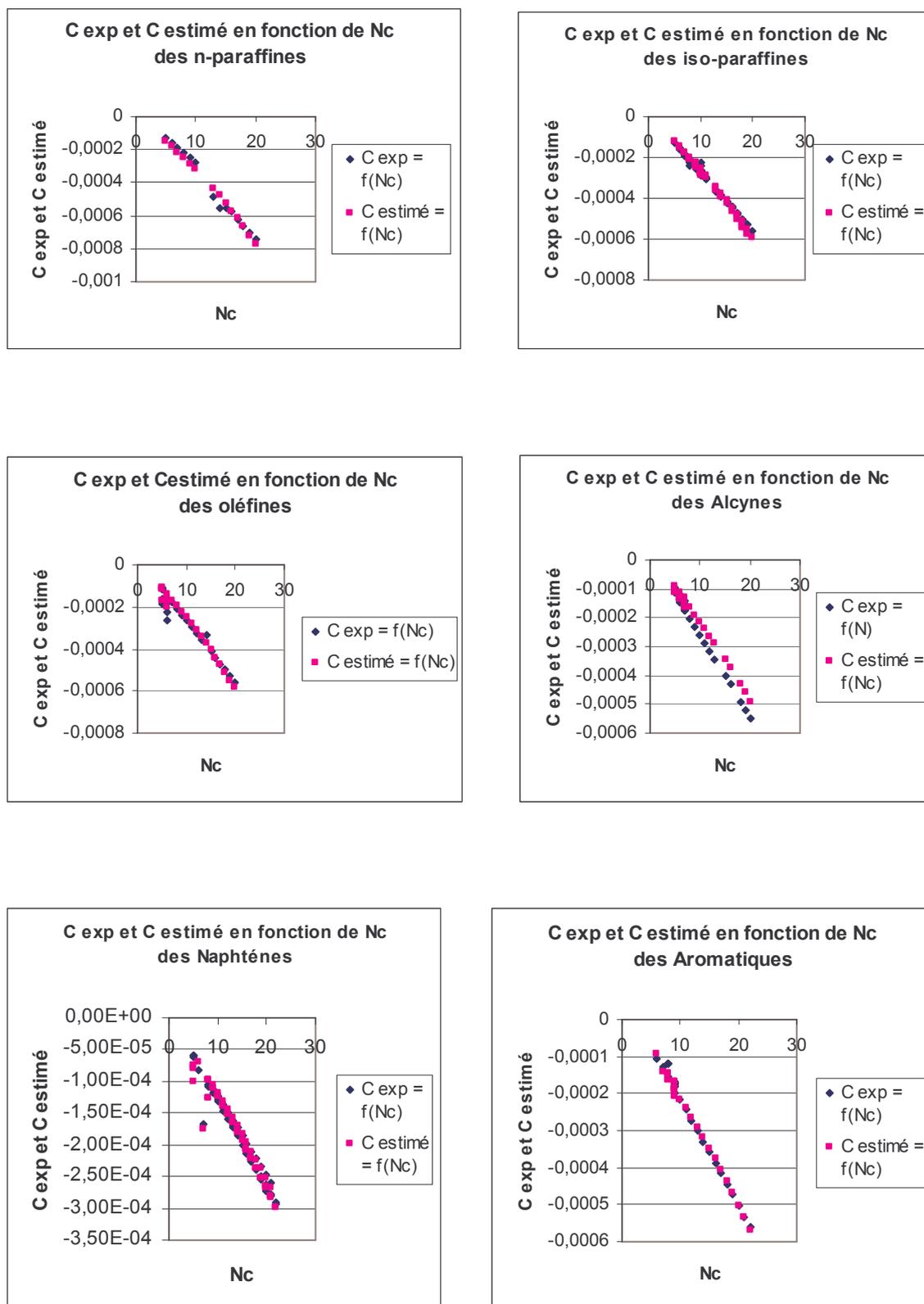


La constante C :

Tableau (3.4): Ecarts moyens (AAD%) enregistrés par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation de la constante C.

| famille | n-araffines | Iso-araffine | Oléfines | alcynes | Naphtènes | Aromatique | AAD (%) |
|------------|-------------|--------------|----------|---------|-----------|------------|---------|
| Intervalle | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C20 | C5-C22 | C5-C22 | |
| NB.pts | 16 | 112 | 22 | 34 | 52 | 27 | 262 |
| Eq1 | 6,55 | 9,56 | 16,27 | 16,87 | 10,50 | 13,99 | 11,50 |
| Eq2 | 6,51 | 10,13 | | | | | |
| Eq4 | 8,82 | 3,74 | 16,17 | 14,75 | 7,81 | 9,14 | 7,87 |
| Eq5 | 15,37 | 8,15 | 13,52 | 13,50 | 8,61 | 14,63 | 10,49 |
| Eq6 | 6,55 | 10,15 | 24,65 | 27,82 | 17,00 | 12,83 | 15,03 |
| Eq7 | 7,18 | 10,41 | 25,97 | 27,92 | 15,10 | 12,97 | 14,95 |
| Eq8 | 26,47 | 7,72 | 12,98 | 18,44 | 13,90 | 10,26 | 12,23 |
| Eq9 | 8,81 | 3,76 | 12,48 | 14,69 | 6,16 | 6,18 | 6,94 |
| Eq10 | 15,37 | 8,15 | 8,16 | 13,52 | 9,25 | 9,86 | 9,70 |
| Eq11 | 6,55 | 10,15 | 15,82 | 16,08 | 13,90 | 11,96 | 12,08 |
| Eq13 | 5,92 | 11,40 | 13,36 | 13,01 | 13,60 | 11,12 | 11,83 |
| Eq14 | 26,44 | 7,10 | 16,48 | 7,92 | 8,72 | 6,09 | 9,46 |
| Eq15 | 8,35 | 4,58 | 8,73 | 11,15 | 8,04 | 8,05 | 7,05 |
| Eq16 | 13,88 | 8,64 | | 15,43 | | | |
| Eq19 | 4,41 | 13,83 | 19,73 | 16,93 | 12,00 | 19,41 | 14,31 |
| Eq20 | 4,58 | | | | | | |

Fig (3.3) : Représentation graphique du paramètre C.



Analyse des graphes :

Nous avons représenté les différentes valeurs des paramètres A, B et C (de référence et estimées), en fonction du nombre de carbone.

On remarque des déviations plus au moins importantes sur le paramètre A surtout pour les deux familles oléfines et aromatiques ceci est due aux grandes écarts que donne l'équation choisie pour ce paramètre et pour ces deux familles (**Eq 5**), par contre nous avons enregistré des faibles écarts entre les courbes de B et C de référence et estimées.

A partir de ces résultats obtenus, nous avons sélectionné la meilleure équation pour l'estimation de chacune de trois constantes, comme ceci

La constante A :

Les résultats regroupés dans le **Tableau (3.2)** montrent que **l'équation 5**

$(Tb/\theta) = bx \sum ni\Delta\theta_i$ donne le plus faible écart. Donc nous l'avons sélectionné pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

La constante B:

Dans le **tableau (3.3)** on remarque que **l'équation 4** : $(MM/\theta) = bx \sum ni\Delta\theta_i$ donne le plus faible écart par rapport aux autres équations, donc nous avons la retenue pour l'estimation de la constante B des hydrocarbures purs.

La constante C:

Enfin, les résultats présentés dans le **tableau (3.4)** ont permis de sélectionner **l'équation 9** : $(MM/\theta) = a+bx \sum ni\Delta\theta_i$ pour la détermination de ce paramètre.

Les valeurs des paramètres des équations sélectionnées pour estimer les constantes A, B et C sont consignées dans le **tableau (3.5)** suivant :

Tableau (3.5) : Différentes valeurs des paramètres des équations établies :

| Paramètres de l'équation poly | La constante A | La constante B | La constante C |
|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Equation | Eq 5 | Eq 4 | Eq 9 |
| p | - | - | - |
| a | - | - | -1365,46139 |
| b | 1,93155602 | 2,801697847 | -8,166046666 |
| c | - | - | - |
| d | - | - | - |
| m | - | - | - |
| n | - | - | - |
| -CH ₃ | 2,353647702 | 31,81082149 | 31046,57191 |
| -CH ₂ - | 2,567305157 | -0,41007164 | -968,2426782 |
| -CH< | 2,639051948 | 1,625825306 | -39770,9549 |
| >C< | 4,608043465 | 3,275902629 | -80800,3169 |

Chapitre III Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures

| | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| =CH ₂ | -1,204130442 | 31,10196721 | 37224,39353 |
| =CH- | -0,171171773 | 7,415478303 | 6614,525634 |
| =C< | 28,2009087 | -41,59954686 | -47388,90478 |
| =C= | - | - | - |
| ≡CH | 0,132839308 | 35,37452592 | 48308,07862 |
| ≡C- | 0,766262571 | 5,189031707 | 6297,415001 |
| -C(CH ₃) ₃ | -4,725293312 | 10,07606471 | 23400,34825 |
| >C(CH ₃) ₂ | -0,903678647 | 4,565051063 | 12308,00904 |
| ≡C(CH ₃) | -2,5805202 | 2,482622444 | 6200,707186 |
| C(CH ₃)C(CH ₃) | 4,705630427 | -0,773922034 | -1021,733164 |
| C(CH ₃)C(CH ₃) ₂ | 1,445262932 | 1,337305227 | 2406,834387 |
| C(CH ₃)C(CH ₃) ₃ | 6,347729188 | -3,681683022 | -181,6360938 |
| C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂ | -47,82801344 | 10,2073452 | -2444,26218 |
| C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₃ | - | - | - |
| Cis | 66,19183047 | -8,332269506 | 5456,810152 |
| Trans | 23,09750079 | -20,56697845 | -23931,54857 |
| Cycle à 3 atomes de carbones | -9,1755964 | 112,109663 | 128329,349 |
| Cycle à 4 atomes de carbones | -20,1714728 | 100,724656 | 154984,107 |
| Cycle à 5 atomes de carbones | -20,153207 | 100,469284 | 162164,541 |
| Cycle à 6 atomes de carbones | -11,4894668 | 100,649157 | 154404,025 |
| Cycle à 7 atomes de carbones | 350,502769 | 67,9581133 | 74922,1106 |
| Noyau benzénique | 8,58629856 | 47,5149577 | 62796,81428 |
| Substitution Ortho | -57,64835958 | 28,614417 | 32034,52348 |
| Substitution Méta | -53,45863129 | 28,1529129 | 32148,6435 |
| Substitution Para | -52,8973764 | 27,5294674 | 31435,52184 |
| Substitution 1-2-3 | -80,64990152 | 39,6439822 | 42402,22808 |
| Substitution 1-2-4 | -82,99493862 | 30,0675844 | 35671,69929 |
| Substitution 1-3-5 | -82,81792228 | 42,9259359 | 46206,82665 |
| Substitution 1-2-5 | - | - | - |
| Substitution 1-2-6 | - | - | - |

Une fois cette étape de détermination des constantes A, B et C de l'équation polynomiale de C_p achevée, nous avons procédé au calcul de la capacité calorifique des hydrocarbures purs.

On a choisi deux températures extrêmes (**298,15 K et 600 K**) afin que de vérifier la validité de notre corrélation quelque soit la température choisie.

Les déviations moyennes absolues obtenues en comparant la capacité calorifique calculée par notre méthode et celle trouvée dans la banque de donnée TRC (C_p référence) sont enregistrées dans le **tableau (3.6)**.

Tableau (3.6) : AAD (%) enregistrés par notre méthode à deux température extrêmes

| Famille | n-paraffines | Iso-Parrafines | Oléfines | Alcynes | Naphtènes | Aromatique s | AAD(%) |
|------------------------------|--------------|----------------|----------|---------|-----------|-----------------|-------------|
| Nb.pts | 16 | 112 | 22 | 34 | 52 | 27 | 263 |
| Corrélation proposée à 298 K | 1,09 | 3,08 | 2,56 | 4,03 | 8,35 | 4,41 | 4,21 |
| Corrélation proposée à 600 K | 0,96 | 3,17 | 5,21 | 2,36 | 11,28 | 4,16 | 4,80 |

Commentaire :

On remarque que les écarts enregistrés, en faisant comparer la capacité calorifique estimée par notre corrélation et celle trouvée dans la banque de données TRC sont très faibles, comme on n'a constaté que la variation de la température n'influe pas sur la validité de la méthode proposée. Tel que le choix de deux températures extrêmes (298,15 K et 600K) a donné des AAD% de même ordre de grandeur (4.21 ; 4.80%)

Comparaisons de notre méthode à la corrélation de Joback :

Corrélation de Joback :

$$C_p = (\sum n_i A_i - 37.93) + (\sum n_i B_i + 0.21) * T + (\sum n_i C_i - 3.91 \cdot 10^{-4}) * T^2 + (\sum n_i D_i + 2.06 \cdot 10^{-7}) * T^3 \quad (3.3)$$

Avec :

T (K) et Cp (j/mol.K)

Tableau (3.7) : les différentes contributions de groupe donnés par la méthode de Joback :

| Contributions des familles non cycliques | Ai | Bi | Ci | Di |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -CH ₃ | 1.95 E+1 | -8.08 E-3 | 1.53 E-4 | -9.67 E-8 |
| -CH ₂ - | -9.09 E-1 | 9.50 E-2 | -5.44 E-5 | 1.19 E-8 |
| -CH< | -2.30 E+1 | 2.04 E-1 | -2.65 E-4 | 1.20 E-7 |
| >C< | -6.62 E+1 | 4.27 E-1 | -6.41 E-4 | 3.01 E-7 |
| =CH ₂ | 2.36 E+1 | -3.81 E-2 | 1.72 E-4 | -1.03 E-7 |
| =CH- | -8.0 | 1.05 E-1 | -9.63 E-5 | 3.56 E-8 |
| =C< | -2.81 E+1 | 2.08 E-1 | -3.06 E-4 | 1.46 E-7 |
| =C= | 2.74 E+1 | -5.57 E-2 | 1.01 E-4 | -5.02 E-8 |
| ≡CH | 2.45 E+1 | -2.71 E-2 | 1.11 E-4 | -6.78 E-8 |
| ≡C- | 7.87 | 2.01 E-2 | -8.33 E-6 | 1.39 E-9 |
| Contributions des familles cycliques | | | | |
| -CH ₂ - | -6.03 | 8.54 E-2 | -8.00 E-6 | -1.80 E-8 |
| -CH< | -2.05 E+1 | 1.62 E-1 | -1.60 E-4 | 6.24 E-8 |
| >C< | -9.09 E+1 | 5.57 E-1 | -9.00 E-4 | 4.69 E-7 |
| =CH- | -2.14 | 5.74 E-2 | -1.64 E-6 | -1.59 E-8 |
| =C< | -8.25 | 1.01 E-1 | -1.42 E-4 | 6.78 E-8 |

Tableau (3.8) : AAD (%) enregistrés par notre méthode et celle de Joback.

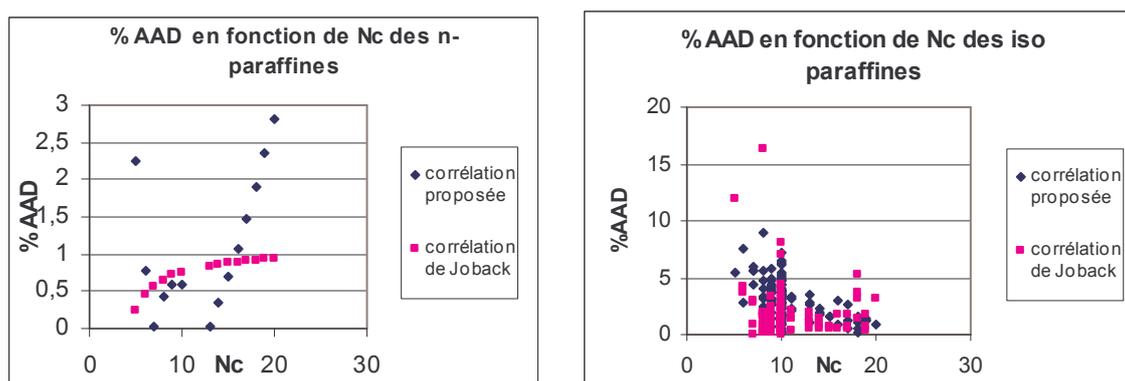
| Famille | n-paraffine | Iso Paraffine | Oléfines | Alcynes | Naphtènes | Aromatiques | AAD (%) |
|-------------------------------|-------------|---------------|----------|---------|-----------|-------------|-------------|
| Nb.pts | 16 | 112 | 22 | 34 | 52 | 27 | 263 |
| Corrélation proposée à 298 K | 1,09 | 3,08 | 2.56 | 4,03 | 8,35 | 4,41 | 4,21 |
| Corrélation de Joback à 298 K | 0.75 | 1.80 | 2.36 | 2.42 | 12.20 | 7.08 | 4.46 |

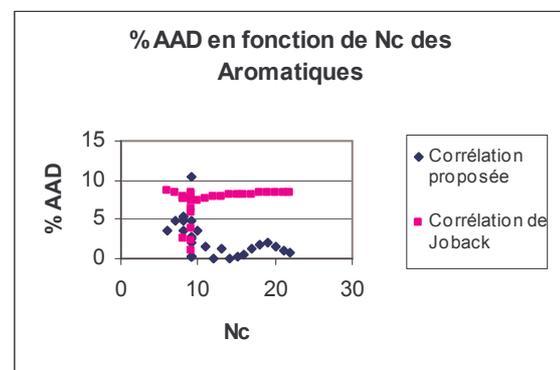
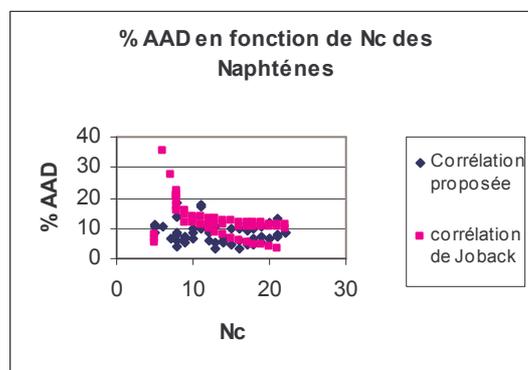
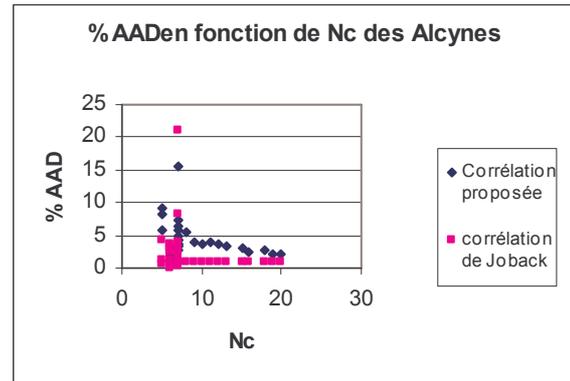
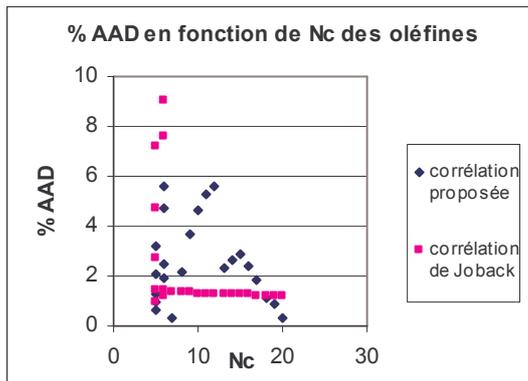
Analyse des résultats obtenus par les deux méthodes :

Dans le **tableau (3.8)** nous avons donné les différentes AAD (%) obtenues par notre méthode et celle de Joback à 298.15 K pour les différentes familles. Si nous analysons ces résultats on constate que notre méthode a donnée une AAD (%) très faibles et moins que celle de la méthode de Joback

Malgré que notre méthode est moins précise pour les familles à chaînes linéaires, mais elle a donnée la plus faible AAD (%), puisque elle est plus fiable pour les familles cycliques que celle de Joback. En plus notre corrélation est générale alors que celle de Joback n'est pas générale puisque il a fait la distinction entre les groupements des familles à chaînes linéaires et celles des familles à chaînes cycliques.

Fig (3.4) : Représentation graphique des écarts enregistrés par notre méthode et celle de Joback.





Exemple d'application :

Nous avons choisi quelques hydrocarbures appartenant à différentes familles, afin que de vérifier la validité des différents paramètres et les différentes contributions obtenues, par les trois équations sélectionnées.

Les trois équations choisies sont les suivantes :

L'équation 5 pour A : $(Tb/\theta) = b * \sum ni\Delta\theta_i$

L'équation 4 pour B : $(MM/\theta) = b * \sum ni\Delta\theta_i$

L'équation 9 : pour C $(MM/\theta) = a + b * \sum ni\Delta\theta_i$

Où $\Delta\theta_i$: C'est la contribution de groupe des différents groupements présentés dans La molécule.

n_i : Le nombre de groupements.

Chapitre III Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures

* n-Paraffines :

| constituants | | Formule | n-CH ₂ - | n-CH ₃ | a | b | Δθ-CH ₂ - | Δθ-CH ₃ |
|--------------|---|---------------------------------|---------------------|-------------------|----------|-------|----------------------|--------------------|
| n-Hexane | A | C ₆ H ₁₄ | 4 | 2 | - | 1,93 | 2,57 | 2,35 |
| | B | C ₆ H ₁₄ | 4 | 2 | - | 2,80 | -0,41 | 31,81 |
| | C | C ₆ H ₁₄ | 4 | 2 | -1365,46 | -8,17 | -968,25 | 31046.57 |
| n-Eicosane | A | C ₂₀ H ₄₂ | 18 | 2 | - | 1,93 | 2,57 | 2,35 |
| | B | C ₂₀ H ₄₂ | 18 | 2 | - | 2,80 | -0,41 | 31,81 |
| | C | C ₂₀ H ₄₂ | 18 | 2 | -1365,46 | -8,17 | -968,25 | 31046.57 |

• n-Hexane:

Calcul de A :

On a : $(Tb/\theta) = b^* \sum ni\Delta\theta_i$ avec $\theta = A$ dans ce cas ; Donc : $(Tb/ A) = b^* \sum ni\Delta A_i$

$$A = Tb/ (b^* \sum ni\Delta A_i) = Tb/ (b^* (n_{-CH_3} * \Delta A_{-CH_3} + n_{-CH_2} * \Delta A_{-CH_2}))$$

$$= 341.87 / (1.93 * (2 * 2.35 + 4 * 2.57))$$

$$A = 11.818$$

Calcul de B :

$(MM/\theta) = b^* \sum ni\Delta\theta_i$ avec $\theta = B$ dans ce cas ; Donc : $(MM/ B) = b^* \sum ni\Delta B_i$

$$B = MM/ (b^* \sum ni\Delta B_i) = MM/ (b^* (n_{-CH_3} * \Delta B_{-CH_3} + n_{-CH_2} * \Delta B_{-CH_2}))$$

$$= 86.18 / (2.80 * (2 * 31.81 + 4 * (-0.41)))$$

$$B = 0.49626$$

Calcul de C :

$(MM/\theta) = a + b^* \sum ni\Delta\theta_i$ avec : $\theta = C$ dans ce cas ; Donc : $(MM/ C) = a + b^* \sum ni\Delta C_i$

$$C = MM/ (a + b^* \sum ni\Delta C_i) = MM/ (a + b^* (n_{-CH_3} * \Delta C_{-CH_3} + n_{-CH_2} * \Delta C_{-CH_2}))$$

$$= 86.18 / (-1365.46 - 8.17 * (2 * 31046.57 + 4 * (-968.65)))$$

$$C = -0.00018074$$

On choisi une température de 298.15 K et on applique la corrélation proposée comme ceci :

$$C_p = A + B * T + C * T^2 = 11.818 + 0.49626 * 298.15 - 0.00018074 * 298.15^2$$

$$C_p = 143.71 \text{ J/mol.K avec } C_p \text{ (calculé par sigmaplot) } = 143.7112 \text{ J/mol.K}$$

Et C_p (référence) = 142.59 J/mol.K

- **n-Eicosane :**

On fait la même démarche pour n-Eicosane $n_{-CH_2} = 18$ on obtient :

$$A = 6.27234$$

$$B = 1.79306$$

$$C = -0.0007717$$

$$C_p = A + B * T + C * T^2$$

Donc $C_p = 472.27$ J/mol.K avec C_p (calculé par sigmaplot) = 472.31 J/mol.K

Et C_p (référence) = 459.45 J/mol.K

I.4.Conclusion :

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

Par la suite, on a comparé les résultats obtenus par notre méthode à celle de la corrélation de Joback par rapport à la référence, nous avons constaté que ces écarts sont très faibles.

L'avantage de notre méthode, bien que nécessitant un calcul relativement long, réside dans le fait qu'elle permet de calculer la capacité calorifique des hydrocarbures connaissant seulement leurs structures chimiques et leurs températures d'ébullition. L'avantage majeur de notre méthode est sa généralisation.

Chapitre IV :

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

I. Introduction :

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

II. Application aux mélanges simples :

Nous avons choisi vingt mélanges d'hydrocarbures binaires et 20 ternaires dont la composition est connue. Nous avons combiné entre les hydrocarbures : légers et lourds, hydrocarbures de la même famille ou de différentes familles afin d'obtenir ces mélanges.

Pour le calcul de la capacité calorifique des mélanges, nous avons appliqué la règle d'additivité. On pondérant en pourcentage molaire la capacité calorifique des différents constituants,

$$\text{Soit : } C_{Pm} = \sum C_{pi} * X_i / \sum X_i \quad (4.1)$$

Avec :

C_{Pm} : la capacité calorifique du mélange en $\text{Jou.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C_{pi} : la capacité calorifique du constituant i dans le mélange obtenue par les différentes corrélations (notre corrélation et celle de Joback) en $\text{Jou.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

X_i : la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

II.1 Mélanges binaires :

Les mélanges que nous avons étudiés pour les binaires sont représentés dans le **tableau (4.1)** suivant :

Tableau (4.1) : différents mélanges binaires.

| Mélange | | | | | |
|------------|---------------|-------------------|------------|-------------------|-------------------|
| N° | Composé 1 | Composé 2 | N° | Composé 1 | Composé 2 |
| M1 | Hexane | Heptane | M11 | Ethylebenzène | Méthylcyclohexane |
| M2 | Benzène | Toluène | M12 | Méthylcyclohexane | Hexane |
| M3 | Hexane | Cyclohexane | M13 | Hexane | Nonane |
| M4 | Benzène | Cyclohexane | M14 | Hexane | Heptane |
| M5 | Hexane | Benzène | M15 | Hexane | Heptane |
| M6 | Tridécane | Tétradécane | M16 | Tétradécane | Hexane |
| M7 | Pentadécane | Heptane | M17 | Hexane | Décane |
| M8 | Heptane | Méthylcyclohexane | M18 | Benzène | Toluène |
| M9 | Heptane | Ethylebenzène | M19 | Benzène | Cyclohexane |
| M10 | Ethylebenzène | Hexane | M20 | Heptane | Méthylcyclohexane |

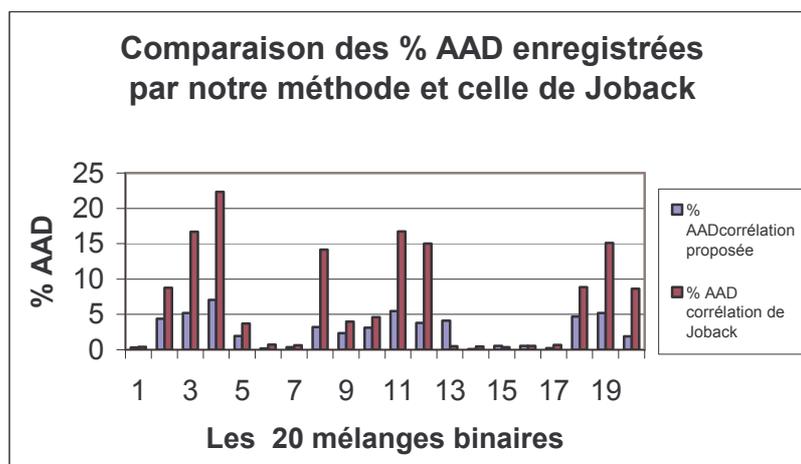
Les résultats obtenus lors du calcul des capacités calorifiques des 20 mélanges binaires sont représentés dans le **tableau (4.2)** suivant :

Tableau (4.2) : Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de la capacité Calorifique des mélanges binaires par différentes méthodes.

| mélange | Composition | | Valeur de référence (J/mol.k) | Corrélation proposée (J/mol.k) | C _p Joback (J/mol.k) | % AAD | |
|--------------------|-------------|---------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------|
| | % molaire | | | | | Corrélation proposée | Joback |
| N° | % mol 1 | % mol 2 | | | | | |
| M1 | 44 | 56 | 155,25 | 155,72 | 155,88 | 0,30 | 0,40 |
| M2 | 45 | 55 | 94,16 | 98,27 | 102,43 | 4,37 | 8,78 |
| M3 | 46 | 54 | 122,89 | 129,30 | 143,36 | 5,22 | 16,66 |
| M4 | 55 | 45 | 93,0815 | 99,62 | 113,87 | 7,03 | 22,34 |
| M5 | 45 | 55 | 109,50 | 111,63 | 113,58 | 1,94 | 3,72 |
| M6 | 48 | 52 | 312,74 | 313,33 | 314,96 | 0,19 | 0,71 |
| M7 | 36 | 64 | 230,38 | 231,21 | 231,88 | 0,36 | 0,65 |
| M8 | 44 | 56 | 146,62 | 151,29 | 167,33 | 3,19 | 14,13 |
| M9 | 44 | 56 | 144,03 | 147,39 | 149,76 | 2,33 | 3,98 |
| M10 | 62 | 38 | 133,17 | 137,34 | 139,28 | 3,13 | 4,59 |
| M11 | 55 | 45 | 129,48 | 136,57 | 151,12 | 5,48 | 16,71 |
| M12 | 56 | 44 | 136,67 | 141,86 | 157,21 | 3,80 | 15,03 |
| M13 | 68 | 32 | 164,29 | 157,56 | 165,08 | 4,10 | 0,48 |
| M14 | 17 | 83 | 161,36 | 161,51 | 162,09 | 0,10 | 0,45 |
| M15 | 71 | 29 | 149,15 | 149,93 | 149,67 | 0,52 | 0,35 |
| M16 | 38 | 62 | 211,38 | 212,48 | 212,54 | 0,52 | 0,55 |
| M17 | 35 | 65 | 201,39 | 200,90 | 202,80 | 0,24 | 0,70 |
| M18 | 17 | 83 | 100,13 | 104,83 | 109,01 | 4,70 | 8,87 |
| M19 | 80 | 20 | 87,16 | 91,71 | 100,33 | 5,22 | 15,11 |
| M20 | 65 | 35 | 153,59 | 156,49 | 166,83 | 1,89 | 8,62 |
| % AAD Moyen | | | | | | 2,73 | 7,14 |

En analysant les résultats présentés dans le **tableau (4.2)** on remarque que les déviations moyennes absolues enregistrées par notre corrélation sont plus faibles, si on les compare à celles obtenues par la méthode de Joback et ceci pour la majorité des mélanges utilisés sauf pour les deux mélanges M13 et M15.

Fig (4.1) : Représentation graphiques des % AAD enregistrés par notre corrélation et Celle de Joback pour les mélanges binaires.



II.2 Mélanges ternaires :

En suivant la démarche faite précédemment, nous faisons les mêmes calculs pour des mélanges ternaires dont les compositions sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau (4.3) : différents mélanges ternaires.

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

Les résultats obtenus lors du calcul des capacités calorifiques des 20 mélanges ternaires sont reportés dans le tableau ci-dessous.

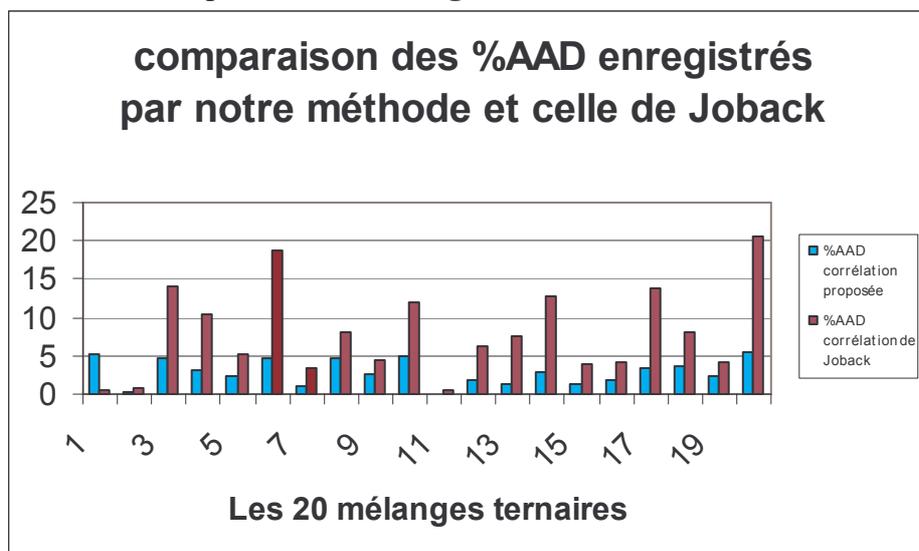
Tableau (4.4) : Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de la capacité Calorifique des mélanges ternaires par différentes méthodes.

| mél | Composition | | | Valeur de référence (J/mol.k) | Corrélation proposée (J/mol.k) | C _p Joback (J/mol.k) | % AAD | |
|-----|-------------|---------|--------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------|
| | % molaire | | | | | | Corrélation proposée | Joback |
| N° | % mol 1 | % mol 2 | % mol3 | | | | | |
| M1 | 27 | 32 | 41 | 177,63 | 168,32 | 178,65 | 5,24 | 0,57 |
| M2 | 17 | 43 | 40 | 283,10 | 283,74 | 285 | 0,23 | 0,67 |
| M3 | 34 | 34 | 32 | 109,73 | 114,81 | 125,03 | 4,63 | 13,95 |
| M4 | 27 | 39 | 34 | 132,27 | 136,50 | 145,97 | 3,19 | 10,35 |
| M5 | 31 | 31 | 38 | 116,19 | 119,02 | 122,15 | 2,43 | 5,12 |
| M6 | 32 | 30 | 38 | 134,86 | 141,31 | 160,20 | 4,78 | 18,79 |
| M7 | 37 | 43 | 20 | 270,37 | 272,98 | 279,64 | 0,96 | 3,43 |
| M8 | 20 | 36 | 44 | 109,89 | 114,96 | 118,86 | 4,61 | 8,16 |
| M9 | 15 | 60 | 25 | 164,05 | 168,12 | 171,38 | 2,48 | 4,45 |
| M10 | 19 | 62 | 19 | 119,73 | 125,62 | 133,94 | 4,92 | 11,86 |
| M11 | 26 | 52 | 22 | 230,83 | 231,09 | 232,18 | 0,11 | 0,59 |
| M12 | 48 | 24 | 28 | 193,01 | 196,48 | 204,98 | 1,80 | 6,20 |
| M13 | 15 | 49 | 36 | 186,50 | 188,85 | 200,66 | 1,26 | 7,59 |

| | | | | | | | | |
|--------------------|----|----|----|--------|--------|--------|-------------|--------------|
| M14 | 44 | 27 | 29 | 169,47 | 174,26 | 191,02 | 2,82 | 12,71 |
| M15 | 40 | 28 | 32 | 149,50 | 151,40 | 155,22 | 1,27 | 3,83 |
| M16 | 37 | 29 | 34 | 159,63 | 162,65 | 166,30 | 1,89 | 4,18 |
| M17 | 24 | 58 | 18 | 167,48 | 173,26 | 190,71 | 3,46 | 13,88 |
| M18 | 19 | 16 | 65 | 156,97 | 162,65 | 169,61 | 3,62 | 8,05 |
| M19 | 29 | 28 | 43 | 114,27 | 117,02 | 119,09 | 2,41 | 4,22 |
| M20 | 23 | 23 | 54 | 114,11 | 120,48 | 137,50 | 5,58 | 20,49 |
| % AAD Moyen | | | | | | | 2,89 | 7,96 |

D’après les résultats regroupés dans le **tableau (4.4)** on constate que les écarts enregistrés par notre méthode sont plus faibles par rapport aux écarts enregistrés par la corrélation de Joback.

Fig (4.2) : Représentation graphiques des % AAD enregistré par notre corrélation et Celle de Joback pour les 20 mélanges ternaires.



II.3 Mélanges multiconstituants :

En adoptant la même démarche, que celle suivie précédemment, nous avons calculé les capacités calorifiques des deux mélanges multiconstituants présentés dans les deux tableaux ci-dessous.

Mélange 1:

Tableau (4.5): Composition du mélange 1

| N° | Constituant | % molaire |
|----|------------------------|-----------|
| 1 | Hexane | 5,88 |
| 2 | Décane | 5,84 |
| 3 | Tetradécane | 5,90 |
| 4 | Cyclohexane | 17,38 |
| 5 | Cyclopentane | 17,74 |
| 6 | 1,1diméthylcyclohexane | 17,29 |
| 7 | Benzène | 7,46 |
| 8 | Toluène | 7,00 |
| 9 | Ethylbenzène | 7,57 |
| 10 | Paraxylène | 7,97 |

Mélange 2 : Tableau (4.6) : composition du mélange 2

| N° | Constituant | % molaire |
|----|-------------------------|-----------|
| 1 | Hexane | 19,93 |
| 2 | Décane | 12,9 |
| 3 | Tetradécane | 9,79 |
| 4 | Cyclohexane | 9,12 |
| 5 | Cyclopentane | 7,46 |
| 6 | 1,1 diméthylcyclohexane | 5,73 |
| 7 | Benzène | 9,90 |
| 8 | Toluène | 9,20 |
| 9 | Ethylbenzène | 7,72 |
| 10 | Paraxylène | 3,52 |

A partir de ces compositions on n'a pu calculer les capacités calorifiques des deux mélanges par différentes méthodes en pondérant en pourcentage molaire les capacités calorifiques des différents constituants. Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau (4.7)** suivant :

Tableau (4.7) : résultats de calcul de la capacité calorifique des mélanges complexes :

| Mélange complexes | C _p référence (J/mol.k) | C _p corré proposée (J/mol.k) | C _p (J/mol.k) obtenue par joback | % AAD | |
|-------------------|------------------------------------|---|---|----------------------|-----------------------|
| | | | | Corrélation proposée | Corrélation de Joback |
| Mélange 1 | 152 | 157,64 | 164,05 | 3,72 | 7,93 |
| Mélange 2 | 154,52 | 157,86 | 161,63 | 2,16 | 4,60 |

Interprétation des résultats :

L'application de la corrélation proposée aux mélanges multiconstituants à donner des résultats très fiables comparés à la référence et aux résultats obtenus par la corrélation de Joback.

Comme on a constaté que pour le même mélange et pour une composition différente, les erreurs ont changes, d'ou la dépendance de la capacité calorifique du mélange de la composition.

III-Application aux fractions pétrolières :

Notre but final, est d'arriver à l'application de la corrélation établie pour les fractions pétrolières. Pour cela on va adopter la démarche suivante :

Nous avons classé ces fractions en trois groupes :

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

- **Cas des fractions pétrolières légères :**

Pour ce type de fractions on suit exactement la démarche adoptée pour les mélanges complexes, Puisque on connaît la composition quantitative et qualitative. On utilise donc la règle d'additivité suivante :

$$C_{Pfp} = \sum C_{pi} * X_i / \sum X_i \quad (4.1)$$

Avec :

C_{Pfp} : la capacité calorifique de la fraction en $\text{Jou.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

C_{pi} : la capacité calorifique du constituant i dans la fraction obtenue par les différentes corrélations (notre corrélation et celle de Joback) en $\text{Jou.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

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

- **Cas des fractions pétrolières moyennes et lourdes :**

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

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

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

$$C_{Pfp} = C_{PP} * X_P + C_{PN} * X_N + C_{PA} * X_{PA} \quad (4.2)$$

Avec :

X_P , X_N et X_A : la composition molaire de la fraction en : paraffines, naphtènes et aromatiques respectivement.

C_{PP} , C_{PN} et C_{PA} : capacités calorifiques de la paraffine, le naphtène et l'aromatique (corps purs) respectivement ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière.

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

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

Les caractéristiques des fractions utilisées pour appliquer notre corrélation sont regroupées dans le **tableau (4.8)** suivant :

Tableau (4.8): Caractéristiques des fractions pétrolières utilisées.

| | N° | Fraction | T _{mav} (°C) | SpGr | n ₂₀ | Kuop |
|---------|----|-----------------------------|-----------------------|--------|-----------------|-------|
| Légères | 1 | Coupe C ₅ -80 °C | 52.67 | 0.6595 | 1.3761 | 12.65 |
| | 2 | Coupe 80-150 °C | 119.57 | 0.7283 | 1.4112 | 12.08 |
| Moyenne | 3 | Coupe 155-160 °C | 157.5 | 0.7689 | 1.4361 | 11.94 |
| | 4 | Coupe 195-200 °C | 197.5 | 0.7926 | 1.4484 | 11.94 |
| | 6 | Coupe 250-260 °C | 255.0 | 0.8211 | 1.4650 | 11.98 |
| Lourdes | 7 | Coupe 270-280 °C | 275.0 | 0.8352 | 1.4736 | 11.92 |
| | 8 | Coupe 310-320 °C | 315.0 | 0.8615 | 1.4865 | 11.83 |
| | 9 | Coupe 350-360 °C | 355.0 | 0.8795 | 1.4945 | 11.91 |

Kuop : Facteur de caractérisation de Watson. Obtenue par la formule donnée dans chapitre II (2.88).

SpGr : specify gravity.

T_{mav} : la température d'ébullition moyenne de la fraction pétrolière.

n₂₀ : indice de réfraction de la fraction pétrolière à 20°C.

A partir de ces données, nous avons calculé d'autres caractéristiques (masse molaire et composition) des fractions moyennes et lourdes en utilisant les corrélations de Riazi-d'Aubert citées dans le **chapitre II**. Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau (4.9)** suivant :

Tableau (4.9) : Caractéristiques des fractions pétrolières utilisées.

| | N° | Fraction | MM (g/mol) | % X _P | % X _N | % X _A |
|---------|----|-----------------------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| Légères | 1 | Coupe C ₅ -80 °C | 69.39 | - | - | - |
| | 2 | Coupe 80-150 °C | 92.5 | - | - | - |
| Moyenne | 3 | Coupe 155-160 °C | 122 | 52,30 | 23,35 | 24,35 |
| | 4 | Coupe 195-200 °C | 143 | 44,37 | 25,82 | 29,81 |
| | 6 | Coupe 250-260 °C | 186 | 35,81 | 26,83 | 37,36 |
| Lourdes | 7 | Coupe 270-280 °C | 201 | 68,57 | 23,05 | 8,38 |
| | 8 | Coupe 310-320 °C | 236 | 65,12 | 24,57 | 10,31 |
| | 9 | Coupe 350-360 °C | 280 | 64,01 | 25,14 | 10,85 |

MM : Masse molaire des fractions pétrolières, pour les fractions légères est donnée par CPG, par contre pour les fractions moyennes et lourdes elle est calculée par la méthode de Riazi et Daubert voir (2.70).

X : Composition des différentes familles obtenue par la méthode de Riazi-Daubert voir (1.1) et (1.2)

III-1 Fractions légères :

Pour les fractions légères, nous avons leurs compositions qualitative et quantitative obtenues par la CPG. Comme le montre le **tableau (4.9)** suivant :

Tableau (4.10) : Composition chimique de deux coupes d'essence et Cpi de chaque constituant déterminée par la corrélation proposée

| N° | Noms | % molaire | | Cpi (J/mol.K) à 298,15 K référence | Cpi (J/mol.K) à 298,15 K corrélation proposée |
|----|--|--------------------------------|--------------------|--|---|
| | | Coupe C ₅ -80 °C | Coupe 80-150 °C | | |
| 1 | Iso Butane | 0,01 | - | 96,65 | 89,17 |
| 2 | n-Butane | 0,16 | 0,01 | 98,49 | 92,13 |
| 3 | Iso pentane | 19,15 | 0,18 | 124,87 | 118,04 |
| 4 | n-pentane | 18,99 | 0,13 | 120,04 | 122,73 |
| 5 | 2,2-diméthyl butane | 2,30 | 0,02 | 148,5 | 144,31 |
| 6 | Cyclopentane | 0,57 | - | 82,76 | 78,19 |
| 7 | 2,3-diméthyl butane | 3,18 | 0,06 | 139,41 | 130,13 |
| 8 | 2-méthyl pentane | 14,65 | 0,39 | 149,21 | 137,9 |
| 9 | 3-méthyl pentane | 8,37 | 0,38 | 140,1 | 128,98 |
| 10 | n-hexane | 16,99 | 1,64 | 142,59 | 143,71 |
| 11 | Méthyl cyclopentane | 3,17 | 0,81 | 109,5 | 102,78 |
| 12 | 2,2-diméthyl pentane | 1,16 | 0,68 | 166,7 | 159,58 |
| 13 | Benzène | 4,34 | 0,78 | 82,43 | 85,38 |
| 14 | 3,3-diméthyl pentane | 0,15 | 0,32 | 165,8 | 154,25 |
| 15 | Cyclohexane | 2,70 | 1,80 | 106,1 | 117,02 |
| 16 | 2-méthyl hexane | 1,53 | 5,43 | 164,5 | 155,37 |
| 17 | 2,3-diméthyl pentane | 0,58 | 1,80 | 160,83 | 151,35 |
| 18 | 3-méthyl hexane | 1,07 | 5,60 | 170,6 | 160,97 |
| 19 | 1-cis-3-diméthyl cyclopentane | 0,09 | 0,40 | 134,5 | 127,63 |
| 20 | 1-trans-3-diméthyl cyclopentane | 0,12 | 0,68 | 134,5 | 127,58 |
| 21 | 3-ethyl pentane | 0,16 | 0,85 | 166 | 158,97 |
| 22 | n-heptane | 0,44 | 10,75 | 165,2 | 165,16 |
| 23 | 1-cis-2-diméthyl cyclopentane | - | 0,66 | 134,1 | 128,45 |
| 24 | Méthyl cyclohexane | 0,15 | 6,71 | 135,8 | 130,99 |
| 25 | 2,2-diméthyl hexane | - | 1,23 | 188,3 | 177,86 |
| 26 | 2,5-diméthyl hexane | - | 1,75 | 188,3 | 178,24 |
| 27 | Ethyl cyclopentane | - | 0,05 | 185,48 | 177,89 |
| 28 | 2,4-diméthyl hexane | - | 0,30 | 192,3 | 183,16 |
| 29 | 2,2,3-triméthyl pentane | - | 0,47 | 185,64 | 178,33 |
| 30 | 1-trans-2-cis-4- triméthyl cyclopentane | - | 0,22 | - | - |
| 31 | Toluène | - | 3,46 | 103,75 | 108,81 |
| 32 | 2,3,3-triméthyl pentane | - | 0,05 | 187,02 | 176,12 |
| 33 | 2,3-diméthyl hexane | - | 1,08 | 184,1 | 180 |
| 34 | 2-méthyl heptane | - | 5,26 | 187,23 | 181,38 |
| 35 | 4-méthyl heptane | - | 1,92 | 202,02 | 184 |
| 36 | 3,4-diméthyl hexane | - | 0,36 | 182,34 | 176 |
| 37 | 3-méthyl heptane | - | 5,45 | 185,8 | 181,31 |
| 38 | 2,2,5-triméthyl hexane | - | 0,28 | 207,9 | 198,9 |

| | | | | | |
|---------------|-------------------------------------|---------------|---------------|--------|--------|
| 39 | 1,1-diméthyl cyclohexane | - | 3,00 | 158,5 | 168,1 |
| 40 | 1-cis-3- diméthyl cyclohexane | - | 0,19 | 153,6 | 145 |
| 41 | 2,2,4-triméthyl hexane | - | 0,07 | 209,5 | 199,03 |
| 42 | n-octane | - | 9,93 | 187,78 | 187 |
| 43 | 1-trans-3- diméthyl cyclohexane | - | 0,41 | 153,4 | 166,61 |
| 44 | 2,4,4-triméthyl hexane | - | 0,15 | 212,3 | 202,45 |
| 45 | 2,3,5-triméthyl hexane | - | 0,51 | 211,3 | 203,56 |
| 46 | 2,2-diméthyl heptane | - | 0,82 | 211,3 | 202,61 |
| 47 | 2,4-diméthyl heptane | - | 0,20 | 215,85 | 205,37 |
| 48 | 2,6-diméthyl heptane | - | 1,31 | 209,2 | 203,86 |
| 49 | Ethyl benzène | - | 2,48 | 127,4 | 133,43 |
| 50 | 3,3-diméthyl heptane | - | 0,25 | 216,73 | 212,56 |
| 51 | 2,3,3-triméthyl hexane | - | 1,35 | 212 | 205 |
| 52 | 1-cis-3-cis-5-triméthyl cyclohexane | - | 0,25 | - | - |
| 53 | P xylène | - | 0,83 | 126,02 | 132,83 |
| 54 | M xylène | - | 2,23 | 125,71 | 132,47 |
| 55 | 2,3-diméthyl heptane | - | 0,62 | 206,44 | 198,4 |
| 56 | 4-méthyl octane | - | 1,62 | 209,3 | 203,91 |
| 57 | 2-méthyl octane | - | 2,07 | 209,8 | 201,93 |
| 58 | 3-éthyl heptane | - | 0,26 | 211,9 | 204,16 |
| 59 | 3-méthyl octane | - | 2,04 | 208,6 | 202,7 |
| 60 | O xylène | - | 1,11 | 132,31 | 173,05 |
| 61 | 2,2,4-triméthyl heptane | - | 0,20 | 233,4 | 227,59 |
| 62 | 2,2,5-triméthyl heptane | - | 0,11 | 229,2 | 224,24 |
| 63 | 2,2,6-triméthyl heptane | - | 0,50 | 233,5 | 226,01 |
| 64 | 2,5,5-triméthyl heptane | - | 0,29 | 232,8 | 225 |
| 65 | 2,4,4-triméthyl heptane | - | 0,08 | 237,5 | 235,6 |
| 66 | n-nonane | - | 3,93 | 210,41 | 209,18 |
| 67 | \sum isoC10 Non identifiés | - | 1,26 | 235,47 | 228,48 |
| Totale | | 100.00 | 100.00 | | |

A partir de ces données de compositions, nous avons appliqué la corrélation établie afin de calculer la capacité calorifique des deux fractions légères. En se basant toujours sur la règle d'additivité et ensuite on compare les résultats obtenus à 298,15 K par rapport à la référence, à la méthode de Lee-Kesler, et celle de Fallon et Watson.

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau (4.11)** suivant :

Tableau (4.11) : Résultats de calcul de la capacité calorifique des fractions pétrolières Légères.

| Fraction pétrolière | Méthode proposée (J/mol.K) | Méthode de Lee kesler (J/mol.K) | Méthode de Fallon Watson (J/mol.K) | Valeur de référence (J/mol.K) | AAD % | | |
|---------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------|------------------|
| | | | | | Corrélation proposée | Lee Kesler | Fallon et Watson |
| FP 1 | 128.01 | 78,70 | 153,55 | 131.86 | 2,92 | 38,52 | 16,45 |
| FP 2 | 168.31 | 123,07 | 188,21 | 171.17 | 1.69 | 26,88 | 9,95 |

Les corrélations de Lee Kesler et Fallon et Watson sont données dans le chapitre II, (2.109) et (2.107)

Interprétation des résultats :

Le **Tableau (4.11)** montre que les écarts obtenus par notre méthode sont très faibles, par rapport à la méthode de Fallon et Watson et celle de Lee Kesler. Et ceci pour les deux fractions. La petite déviation peut être due à l'identification incomplète du spectre de la CPG.

III-1. Fractions moyennes :

Pour ce type de fractions on n'a pas leurs compositions quantitatives et qualitatives, donc on est obligé d'utiliser une autre méthode, et pour cela on utilise la méthode du pseudo composant qui se base sur le principe de la masse molaire ou la température d'ébullition.

Nous avons calculé la capacité calorifique avec notre méthode, par la suite nous avons comparé les résultats obtenus à la référence, à la corrélation de Lee Kesler et celle de Fallon et Watson.

III-2. En utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire MM.

L'application des équations établies à trois fractions moyennes issues de la distillation TBP d'un pétrole brut algérien a donné les résultats du **Tableau (4.9)**:

Tableau (4.12) : Capacité calorifique calculée des fractions moyennes en utilisant la Méthode basée sur la masse molaire MM.

| | F.P.3 | F.P.4 | F.P.5 |
|---|-------------------|-------------------|------------------|
| MM (g/mol) | 122 | 143 | 186 |
| n-paraffine | n-nonane | n-undécane | n-tridécane |
| MM^P (g/mol) | 128 | 154 | 184 |
| Naphtène | Pentylcyclobutane | heptylcyclobutane | decylcyclobutane |
| MM^N (g/mol) | 126 | 154 | 196 |
| Aromatiques | butylbenzène | pentylbenzène | octylbenzène |
| MM^A (g/mol) | 134 | 148 | 190 |
| C/H | 6,16 | 6,24 | 6,31 |
| m | -4,98 | -3,99 | -1,90 |
| %P | 52,30 | 44,37 | 35,81 |
| %N | 23,35 | 25,82 | 26,83 |
| %A | 24,35 | 29,81 | 37,36 |
| C_{pp} référence | 210,41 | 254,05 | 321,63 |
| C_{pN} référence | 190,90 | 236,30 | 304,40 |
| C_{PA} référence | 173,86 | 196,41 | 264,31 |
| C_{PF} référence | 196,38 | 232,28 | 295,60 |
| C_{pp} estimé corré proposée | 209,18 | 252,69 | 324,69 |
| C_{pN} estimé corré proposée | 180,35 | 195,22 | 289,20 |
| C_{PA} estimé corré proposée | 180,25 | 199,44 | 264,10 |
| C_{PF} corrélation proposée | 195,40 | 221,98 | 292,53 |

Tableau (4.13) : Ecart enregistrés pour les fractions moyennes par notre corrélation, celle de Lee Kesler et celle de Fallon et Watson en utilisant la méthode basée sur la MM.

| F.P | C _{PF} référence (J/mol.K) | C _{PF} corrélation proposée (J/mol.K) | C _{PF} Lee Kesler (J/mol.K) | Méthode de Fallon et Watson (J/mol.K) | % AAD corrélation proposée | % AAD Fallon et Watson | %AAD Lee Kesler |
|-------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------|
| F.P.3 | 196,38 | 195.40 | 160,67 | 249,42 | 0,50 | 27,00 | 18,18 |
| F.P.4 | 232,28 | 221.98 | 189,94 | 289,30 | 4,43 | 24,54 | 18,22 |
| F.P.5 | 295,60 | 292,53 | 237,82 | 360,84 | 1,04 | 22,07 | 19,54 |

Commentaire :

D'après les résultats regroupés dans le **Tableau (4.13)**, on constate que notre méthode a donnée des écarts beaucoup plus faibles que celle de Fallon et Watson et celle de Lee Kesler qui présentent des déviations relativement élevées par rapport à la référence.

III-2.En utilisant la caractéristique basée sur la température d'ébullition :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau (4.14)** suivant :

Tableau (4.14) : Capacité calorifique calculée des fractions moyennes en utilisant la Méthode basée sur la température d'ébullition.

| | F.P.1 | F.P.2 | F.P.4 |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| T _{mav} °C | 157,5 | 197,5 | 255,0 |
| n-paraffine | n-nonane | 3,4 diethyl hexane | n-tétradécane |
| Teb _p °C | 150.82 | 215.85 | 353.63 |
| Naphtène | Butylecyclopentane | Heptylcyclobutane | decylcyclobutane |
| T eb _N °C | 157.25 | 201.85 | 256.15 |
| Aromatiques | propyl benzène | pentylbenzène | heptylbenzène |
| Teb _A °C | 159,20 | 204.85 | 246.15 |
| C/H | 6,16 | 6,24 | 6,31 |
| m | -4.98 | -3,99 | -1,90 |
| %P | 52,30 | 44,37 | 35,81 |
| %N | 23,35 | 25,82 | 26,83 |
| %A | 24,35 | 29,81 | 37,36 |
| C _{pp} référence | 210,41 | 245,7 | 300,97 |
| C _{pN} référence | 185,1 | 236,30 | 304,40 |
| C _{PA} référence | 152,3 | 196,41 | 264,31 |
| C _{PF} référence | 190,35 | 228,58 | 288,19 |
| C _{pp} estimé corré proposée | 209,18 | 230,25 | 301,02 |
| C _{pN} estimé corré proposée | 137,25 | 195,22 | 289,20 |
| C _{PA} estimé corré proposée | 168,22 | 199,44 | 264,10 |
| C _{PF} corrélation proposée | 182,41 | 212,02 | 284,06 |

Tableau (4.15) : Ecart enregistrés pour les fractions moyennes par notre Corrélation, Celle de Lee Kesler et celle de F et W en utilisant la méthode basée sur la Teb.

| F.P | C _{PF} référence (J/mol.K) | C _{PF} corrélation proposée (J/mol.K) | C _{PF} Lee Kesler (J/mol.K) | Méthode de Fallon et Watson (J/mol.K) | % corrélation proposée AAD | %AAD Lee Kesler | % AAD Fallon et Watson |
|-------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|
| F.P.3 | 190,35 | 182,41 | 160,67 | 249,42 | 4,17 | 15,59 | 29,53 |
| F.P.4 | 228,58 | 212,02 | 189,94 | 289,30 | 7,24 | 16,91 | 26,63 |
| F.P.5 | 288,19 | 284,06 | 237,82 | 360,84 | 1,43 | 17,48 | 25,10 |

L'analyse des résultats présentés, dans le **tableau (4.15)** nous a permis de dire que les déviations moyennes absolues enregistrées par notre méthode sont faibles, à l'exception de la fraction 4 qui présente une erreur relativement élevée. Ceci est dû aux plusieurs paramètres :

- ❖ L'erreur due au calcul de la masse molaire par la corrélation de Riazi-Daubert.
- ❖ L'erreur due au calcul de la composition par la même méthode.
- ❖ L'erreur due à la corrélation elle-même.

III.3. Les fractions lourdes :

III.3.1. En utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire MM :

Dans le cas de ce type de fractions, on n'a pas aussi la composition qualitative et quantitative donc on est obligé d'utiliser la méthode du pseudo composant, afin de calculer la capacité calorifique de ces fractions lourdes par notre corrélation et par la suite de la comparer à la référence, à la méthode de Lee Kesler et à la méthode de Fallon et Watson.

Tableau (4.16) : Capacité calorifique calculée des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

| | F.P.1 | F.P.2 | F.P.3 |
|---|-------------------|---------------------|-----------------------|
| MM (g/mol) | 201 | 236 | 280 |
| n-paraffine | n-pentadécane | n-heptadécane | n-eicosane |
| MM^P (g/mol) | 212 | 240 | 282 |
| Naphtène | nonyl cyclohexane | Undécanecyclohexane | tétradécylcyclohexane |
| MM^N (g/mol) | 210 | 238 | 280 |
| Aromatiques | nonyl benzène | dodécylbenzène | pentadéylbenzène |
| MM^A (g/mol) | 204 | 246 | 288 |
| C/H | 6,16 | 6,24 | 6,19 |
| m | -4,98 | -3,99 | -3,71 |
| %P | 68,57 | 65,12 | 64,01 |
| %N | 23,05 | 24,57 | 25,14 |
| %A | 8,38 | 10,31 | 10,87 |
| C_{pp} référence | 346,25 | 391,53 | 459,45 |
| C_{pN} référence | 322,7 | 368,1 | 436,2 |
| C_{PA} référence | 286,95 | 354,86 | 422,76 |
| C_{PF} référence | 335,85 | 381,99 | 449,71 |
| C_{pp} estimé corré proposée | 348,64 | 397,33 | 472,32 |
| C_{pN} estimé corré proposée | 308,55 | 350,95 | 408,62 |
| C_{PA} estimé corré proposée | 288,02 | 348,90 | 418,54 |
| C_{PF} corrélation proposée | 334,32 | 380,94 | 450,55 |

Tableau (4.17) : Ecart enregistrés pour les fractions lourdes par notre corrélation, celle de Lee Kesler et celle de Fallon et Watson en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.

| F.P | C_{PF} référence (J/mol.K) | C_{PF} corrélation proposée (J/mol.K) | C_{PF} Lee Kesler (J/mol.K) | Méthode de Fallon et Watson (J/mol.K) | % AAD corrélation proposée | %AAD Lee Kesler | % AAD Fallon et Watson |
|-------|------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|
| F.P.5 | 335,85 | 334,32 | 263,88 | 385,67 | 0,46 | 21,43 | 14,83 |
| F.P.6 | 381,99 | 380,94 | 322,17 | 444,62 | 0,27 | 15,66 | 16,40 |
| F.P.7 | 449,71 | 450,55 | 371,94 | 524,31 | 0,19 | 17,29 | 16,59 |

Tableau (4.18) : Capacité calorifique calculée des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

| | F.P.6 | F.P.7 | F.P.8 |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| T_{mav} °C | 275 | 315 | 355 |
| n-paraffine | n-Pentadécane | n-Octadécane | n-Eicosane |
| T_{eb_p} °C | 270,69 | 316,25 | 347,55 |
| Naphtène | n-Decylcyclopentane | Undécylcyclohexane | Tétradécylcyclohexane |
| T_{eb_N} °C | 279,38 | 313,05 | 353,85 |
| Aromatiques | Nonyl benzène | Undécylbenzène | Pentadéylbenzène |
| T_{eb_A} °C | 281,85 | 312,85 | 353,85 |
| C/H | 6,16 | 6,24 | 6,19 |
| m | -4,98 | -3,99 | -3,71 |
| %P | 68,57 | 65,12 | 64,01 |
| %N | 23,05 | 24,57 | 25,14 |
| %A | 8,38 | 10,31 | 10,87 |
| C_{dp} référence | 346,25 | 414,17 | 459,45 |
| C_{dN} référence | 339,3 | 368,1 | 436,2 |
| C_{pA} référence | 286,95 | 354,86 | 400,12 |
| C_{PF} référence | 339,68 | 396,74 | 447,25 |
| C_{dp} estimé corré proposée | 348,64 | 422,07 | 472,32 |
| C_{dN} estimé corré proposée | 305 | 350,95 | 408,62 |
| C_{pA} estimé corré proposée | 288,02 | 348,90 | 394,46 |
| C_{PF} corrélation proposée | 333,50 | 397,05 | 447,94 |
| C_{PF} Lee Kesler | | | |

Tableau (4.19) : Ecart enregistrés pour les fractions lourdes par notre corrélation, celle de Lee Kesler et celle de Fallon et Watson en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.

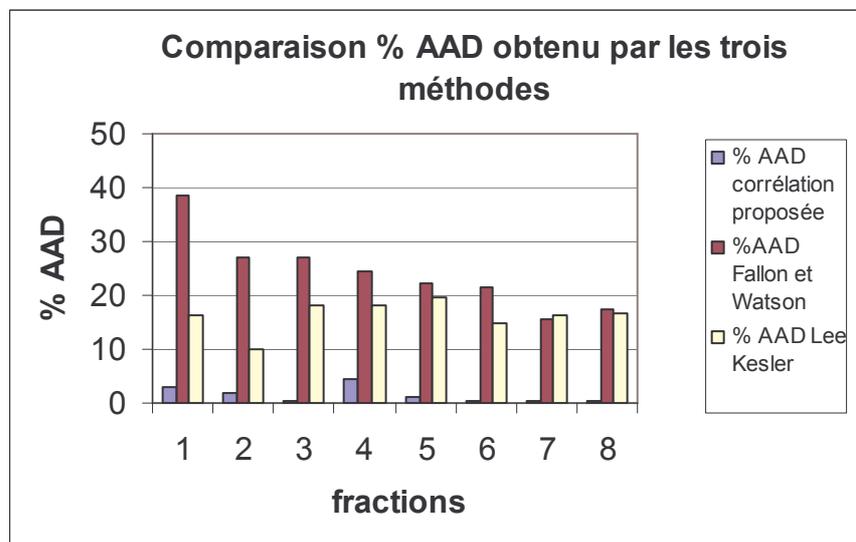
| F.P | C_{PF} référence (J/mol.K) | C_{PF} corrélation proposée (J/mol.K) | C_{PF} Lee Kesler (J/mol.K) | Méthode de Fallon et Watson (J/mol.K) | % AAD corrélation proposée | %AAD Lee Kesler | % AAD Fallon et Watson |
|-------|------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|
| F.P.5 | 339,68 | 333,5 | 263,88 | 385,67 | 1,82 | 22,31 | 13,54 |
| F.P.6 | 396,74 | 397,05 | 322,17 | 444,62 | 0,079 | 18,79 | 12,07 |
| F.P.7 | 447,25 | 447,94 | 371,94 | 524,31 | 0,15 | 16,84 | 17,23 |

Commentaire :

Pour ce qui concerne les fractions lourdes, on remarque que les écarts obtenus par notre corrélation en se basant sur la méthode de la masse molaire et celle de la température d'ébullition sont plus faibles par rapport à la référence. Et beaucoup plus faibles si en faisant les comparés aux résultats obtenus par Lee Kesler et par Fallon et Watson.

Pour ce type de fractions on a constaté que les %AAD ont beaucoup plus diminués et ceci pour les trois méthodes. Sachant que ce type de fractions ne contient pas des premiers termes des séries homologues d'hydrocarbures qui donnent des déviations importantes avec ces méthodes de contribution de groupes.

Fig (4.3) : Représentation graphiques des %AAD pour les différentes fractions par les trois méthodes.



CONCLUSION GENERALE

Notre présente étude qui est consacrée à l'établissement d'une nouvelle corrélation par le biais des méthodes de contributions de groupes. Est une meilleure approche de connaissance de l'une des plus importante des propriétés thermodynamiques qui est la capacité calorifique.

Nous avons tout d'abord établi une corrélation pour l'estimation de la capacité calorifique en fonction de la température des hydrocarbures. Par la suite nous avons calculé cette capacité calorifique à 25°C, afin de la comparer à l'expérience «banque de données TRC» ; ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul données dans la littérature. La corrélation proposée a enregistré dans la plus part des cas des écarts faibles par rapport à la référence et les autres méthode de calcul utilisées. Comme on n'oublie pas de signaler que la variation de la température n'influe pas sur la validité de notre méthode tel que le choix de deux températures extrêmes 298,15 K et 600 K a donné une erreur de même ordre de grandeur.

L'un des plus importants objectifs de notre étude étant l'estimation de la capacité calorifique moyenne des mélanges d'hydrocarbures, notamment celle des fractions pétrolières. Ces corrélations établies sont appliquées aux quelques mélanges simples de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes). Issues de distillation directes de pétroles bruts.

Enfin, l'avantage de notre méthode, bien que nécessitant un calcul relativement long, réside dans le fait qu'elle permet de calculer la capacité calorifique des hydrocarbures et de leurs mélanges connaissant seulement leurs structures chimiques et leurs températures d'ébullition, sans oublier de signaler l'avantage majeur de notre corrélation, qui est sa généralisation.

Une suite de ce travail consisterait à étudier les effets dus aux interactions moléculaires lors de l'estimation de la capacité calorifique des hydrocarbures purs et leurs mélanges, en particulier les mélanges comprenant des molécules de nature chimique différente.

Bibliographie

- [1] X. Normand A. Treil L'industrie du raffinage du pétrole. Tome 1, édition TECHNIP, (1985).
- [2] J-P Wauquier
Pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication.
Institut Français du Pétrole, édition Technip, (1998).
- [3] P. Wuithier
Le pétrole : raffinage et génie chimique.
Tome 1. Edition technip, (1972).
- [4] C.E Chitour.
Raffinage du pétrole.
Tome 1, édition OPU, (1983).
- [5] C.E Chitour.
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions Pétrolières.
Tome 1, OPU, (1999).
- [6] C.E Chitour.
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.
Tome 2, édition OPU, (1998)
- [7] C.E Chitour.
Raffinage les propriétés thermiques.
Tome 3, édition OPU, (1999)
- [8] J.Vidal
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.
Edition Technip, Paris, (1997)
- [9] R.C.Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « The properties of gases and liquids »,
3^{ème} édition Mac Graw Hill, (1977).
- [10] Edmister, Wainec.
Applied Hydrocarbon Thermodynamics / WC ADMISTER,
BILEE – HOUSTON, Volume I
GULF Publishing Company, (1984).
- [11] N. Skander
Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes. Thèse de magister, ENP, Dep de génie chimique, (1997)
- [12] A. Adamou
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupe pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières. P.F.E, ENP, Dep de génie chimique, (2002).

[13] Sites Internet : « google, voilà, wanadoo »

❖ **Les mots clefs :**

Fractions pétrolières, contribution de groupes, groupements, corrélations, hydrocarbures, propriétés physiques et thermodynamiques, prédiction, capacité calorifique.

[14] I. Hadj Ali.

Etude de nouvelles corrélations basées sur les contributions de groupes appliquées à la détermination de la Tension de Vapeur. PFE, Dep de génie chimique, (2004)

العنوان

استعمال مبدأ مساهمة المجموعات لإنشاء معادلات رياضية تسمح بتقدير السعة الحرارية

ملخص:

عملنا هذا يتمثل في استعمال مبدأ مساهمة المجموعات لإنشاء معادلات رياضية تسمح بتفسير خاصة من خواص الديناميكية الحرارية ألا وهي (السعة الحرارية).

لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم بتشريح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة وفي الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلة عملنا على تطبيقها على الخلائط ذات تركيبات معلومة و أيضا على البعض من الأجزاء البترولية.

كلمات مفتاحية

السعة الحرارية- مركبات هيدروكربونية-الأجزاء البترولية- مساهمة المجموعات

Titre : Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour l'estimation de la chaleur spécifique des hydrocarbures purs et son application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

Résumé

Le but de cette étude est l'établissement d'une nouvelle corrélation pour prédire la capacité calorifique des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières, en utilisant le principe de contribution de groupe.

Dans la première partie, nous avons établi une corrélation permettant le calcul de la capacité calorifique des hydrocarbures purs, de type n-Paraffines, iso-Paraffines, Oléfines, Alcynes, Naphtènes et Aromatiques. Cette opération a nécessité le recueil des données des capacités calorifiques en fonction de la température à partir des banques de données TRC.

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

Mots clefs : Chaleur spécifique - Hydrocarbures - fractions pétrolières - contribution de groupes

Title : Establishment of new corrélation of groups contribution to predict the heat thermal capacity of pure hydrocarbons and its application for mixture and oil fractions.

Abstract:

The main objective of this study is establishing a new correlation of groups contribution to predict the heat thermal capacity of pure hydrocarbons and simple mixtures as well as oil fractions.

In first step, we have established the correlation which allows us to calculate the pure hydrocarbons heat thermal capacity that below to: n-parafines, iso-parafines, olefins, naphtenes and aromatiques families.

In second step, we have applied the correlation to calculate the heat thermal capacity of mixtures with known compositions and oil fractions.

Key words:

Heat thermal capacity – pure hydrocarbons – oil fractions - groups contribution