

Département de Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Soutenue publiquement le 25 Juin 2006

**DIRIGE PAR : Professeur C.E CHITOUR
Dr. N. SKANDER**

**PRESENTE PAR : Hala FERSADOU
Nadjat TERFAIA**

Thème :

**ETABILISSEMENT DE NOUVELLES
CORRELATIONS DE CONTRIBUTION DE GROUPES
AVEC INTERACTIONS MOLECULAIRES, POUR
L'ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES DES
HYDROCARBURES.**

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

Notation

AAD : déviation absolue moyenne
 d_{20} : densité à 20 °C
FP : fraction pétrolière
F : la fonction mathématique
H : chaleur latente de vaporisation
I : indice de corrélation
 n_{20} : indice de réfraction à 20 °C
MM : masse molaire
P_c : pression critique
P_{cm} : pression critique du mélange
P_{PC} : pression pseudo-critique
P : pression en mmHg
P_{vap} : pression de vaporisation
R : la constante des gaz parfaits
SpGr : specific-gravity
TV : tension de vapeur
TV_r : tension de vapeur réduite
TS : tension superficielle
PA : point d'aniline
T_c : température critique
T_{cm} : température critique du mélange
T_i : température critique du constituant i
T_{pc} : température pseudo-critique
T_b : température d'ébullition
V_c : Volume critique
Z : le facteur de compressibilité
 ω : le facteur acentrique
 θ : propriété critique considérée
 $\Delta\theta_i$: la contribution de groupe i pour l'estimation de la propriété θ
 $\Delta\theta_j$: la contribution de l'interaction j pour l'estimation de la propriété θ
 ρ : masse volumique

→ **Indices:**

A : aromatique
N : naphène
b : ébullition
C : critique
J : un constituant dans un mélange
P : paraffine
mav : mean average
mass : massique
mel : mélange
mol : molaire
SC : Skander-Chitour
RD : Riazi-Daubert
Réf : référence des tables TRC

CHAPITRE I : Le pétrole et les fractions pétrolières

1. Introduction	1
2. Constitution du pétrole brut et ses fractions pétrolières	2
1. Les hydrocarbures saturés	2
2. Les hydrocarbures insaturés	3
3. Les hydrocarbures mixtes	3
4. Les composés hetero-atomiques	4
3. Les différentes méthodes d'analyse du Pétrole Brut	4
1. La distillation	4
4. Méthodes de séparation des hydrocarbures	5
5. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole	7
6. Les Fractions Pétrolières	8

CHAPITRE II : Les propriétés physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leur mélanges

1. Les propriétés thermiques	9
1. Tension de vapeur	9
2. La température d'ébullition	10
3. La chaleur latente de vaporisation	11
2. Les propriétés de transport	12
1. La densité à 20°C	12
2. La tension superficielle	13
3. Les propriétés optiques	14
1. Indice de réfraction	14
2. Indice de corrélation	16
4. Les propriétés thermodynamiques	16
1. La chaleur spécifique	17
5. Propriétés spécifiques	17
1. Facteur de caractérisation Kuop	18
2. Point d'aniline	19

Chapitre III : Etude des propriétés critiques

1. Introduction	20
2. Fondement thermodynamique	20
3. Mesures expérimentales des propriétés critiques	21
4. Estimation des propriétés critiques	22
A. Température critique	22
B. Pression critique	23
C. Volume critique	24
D. Facteur de compressibilité critique	26
E. Facteur acentrique	27

Chapitre IV : Méthodes de contribution de groupes

1. Introduction	28
2. Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction des propriétés critiques : <i>température, pression et volumes critiques</i>	28
1. Introduction	28
2. Démarche suivie	29
A. 1 ^{ère} étape : Collecte de données	29
B. 2 ^{ème} étape : Définition des groupements structuraux	29
C. 3 ^{ème} étape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements	29
D. Exemples d'applications	34

Chapitre V : Partie calcul

1. Calcul des propriétés critiques des corps purs	37
2. Calcul des propriétés critiques des mélanges de corps purs	59
3. Calcul des propriétés critiques des fractions pétrolières	64

Conclusion Générale	78
----------------------------------	----

Bibliographie

CHAPITRE I

LE PETROLE ET LES FRACTIONS PETROLIERES

1. Introduction
2. Constitution du pétrole et ses fractions pétrolières
3. Les différentes méthodes d'analyse du pétrole brut
4. Méthode de séparation d'hydrocarbures
5. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole
6. Les fractions pétrolières

I. 1. Introduction

Le pétrole, dont les réserves déterminant notre quotidien, s'est formé il y a vingt à trois cents cinquante millions d'années, dans les bassins sédimentaires peu profonds des océans. Les plus anciens gisements connus remontent à quelques cinq cents millions d'années, les plus récents à quatre milles ans à peine. A cette époque, comme de nos jours, des micro-organismes animaux et végétaux flottaient dans les couches supérieures des étendues d'eau car la lumière est indispensable à leur survie. Lorsqu'ils mouraient, leurs restes se déposaient au fond des océans, où ils se sont accumulés et mélangés aux boues sous-marines pour former des couches de sédiments riches en matières organiques.

Les conditions géologiques les plus favorables à la formation du pétrole se sont présentées dans l'actuel Moyen-Orient, voilà plusieurs millions d'années. Deux tiers des réserves connues se trouvent dans la péninsule d'Arabie Saoudite. Ce pays détient à lui seul trente six milliards de tonnes de pétrole, soit près d'un quart des réserves mondiales.

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

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

Le marché est demandeur de produits pétroliers aux caractéristiques précises : gaz liquéfiés, essences, kérosène, gasoils, graisses. Initialement, les coupes pétrolières issues de la distillation du pétrole brut n'ont pas dès le départ toutes les propriétés requises, l'essentiel est que les propriétés les plus importantes soient respectées, une analyse très fines doit être menée pour bien caractériser ces mélanges complexes en vue de les commercialiser.

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

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

Depuis les années cinquante, de nombreuses études ont été menées dans le but de proposer des méthodes pour la prédiction des paramètres physiques et thermodynamiques des hydrocarbures et de leurs mélanges. Parmi les méthodes existantes, celles qui ont connu le plus grand essor sont les méthodes basées sur le principe des états correspondants et celles utilisant la relation propriété-structure dites de contribution de groupes.

La présente étude est en fait une contribution à mieux connaître les hydrocarbures, en développant une nouvelle corrélation de contribution de groupes, en tenant compte des interactions entre groupements structuraux, pour l'estimation de trois propriétés physiques du pétrole importantes dans l'industrie du raffinage à savoir : la température ; la pression et le volume critiques et leur application aux mélanges et aux fractions pétrolières.

I. 2. Constitution du pétrole brut et fractions pétrolières

Le pétrole brut est un liquide brun rougeâtre, quelquefois à reflets verdâtres, et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide suivant son origine. Son odeur est habituellement forte et caractéristique surtout s'il a une forte teneur en soufre. Le pétrole brut et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composés de divers *hydrocarbures*. Un hydrocarbure est une molécule résultante de la combinaison d'atomes de carbone tétravalents et d'atomes d'hydrogène monovalents. On y trouve surtout les trois familles à savoir les paraffines, les naphthènes et les aromatiques.

Cependant le pétrole brut contient également du *soufre*, de *l'oxygène* et de *l'azote*, essentiellement sous forme de composés tels que l'hydrogène sulfuré, les mercaptans RSH ,... Il contient également de l'eau salée et des sédiments.

I. 2. 1. Les hydrocarbures saturés

2. 1. 1. Les alcanes

Les alcanes, ou hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone, et entrent dans la composition des gaz associés et naturels. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbone sont des liquides. A partir de l'hexadécane $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, les alcanes normaux sont des solides qui, à la température ordinaire, peuvent se trouver dans le pétrole brut et dans les fractions pétrolières à haut point d'ébullition, à l'état dissous ou cristallin. Parmi les alcanes du pétrole, on trouve les isomères normaux ou molécules à chaînes dentées et les isomères ramifiés (iso-paraffines). Ces derniers sont un peu plus réactifs que les normales paraffines lorsqu'ils réagissent avec de l'acide sulfurique ou nitrique et cela, à cause de l'existence d'au moins un carbone tertiaire.

Exemple d'une n-paraffine :

C_5H_{12} : n-pentane: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Exemple d'une paraffine ramifiée :

C_8H_{18} : Triméthyle 2-2-4 pentane

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & | & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

2. 1. 2. Les Cyclo-Alcanes :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale C_nH_{2n} , simples ou substitués par des chaînes d'alcanes dont plusieurs portent des groupements méthyl. Le nombre de cycles dans la molécule permet de classer ces hydrocarbures en trois classes : *les monocycles*, *les bicycles* et *les tricycles*. Ils sont plus réactifs que les paraffines, ils donnent lieu à des réactions de substitution et d'addition sur le cycle dans certaines conditions. Les pétroles en contiennent entre 25 et 75% (massique) et sont présents dans toutes les fractions à partir de C_5 .

Exemple :

Le cyclo-hexane

**I. 2. 2. Les hydrocarbures insaturés :****2. 2. 1. Les Oléfines :**

Ils ont une formule générale C_nH_{2n} . Lorsqu'ils sont en chaîne ouverte, les oléfines, appelées aussi alcènes, ayant plus d'une double liaison, sont désignés par le terme de *polyènes*. Ces hydrocarbures ne sont pas présents dans le pétrole brut et le gaz naturel. Ils sont formés dans les procédés de raffinage de certaines coupes pétrolières tels que le reforming catalytique des essences lourdes et/ou le craquage des coupes moyennes ou lourdes.

La présence de cette double liaison les rend aptes à s'associer facilement à des halogènes pour donner des produits d'addition. Ces substances sont de très grande importance car, ce sont les produits intermédiaires de première génération et qui donnent le point de départ de la synthèse pétrochimique et de la chimie organique de base.

2. 2. 2. Les aromatiques :

Ce sont des composés contenant au moins un noyau benzénique dans la molécule. En règle générale, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants dans le pétrole que les alcanes et les cyclo-alcanes.

Cette classe d'hydrocarbures est représentée dans les pétroles par le benzène et ses homologues. Du fait des liaisons doubles, ces hydrocarbures réagissent facilement avec l'acide sulfurique, le chlore et les mélanges oxydants. Ils forment aussi bien des produits d'addition que de substitution. Leurs teneurs varient considérablement suivant les pétroles ; la moyenne étant de 10 à 20 %(massique). Leur séparation des autres familles est souvent difficile du fait que leurs points d'ébullition sont très voisins.

I. 2. 3. Les hydrocarbures mixtes

Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes de la structure, ainsi par exemple, le toluène ou le méthyle benzène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyl substituée est courte, par contre si l'on substitue un noyau benzénique sur la chaîne droite à 26 atomes de carbone ou de phényl hexasane, la molécule résultante aura un caractère paraffinique. Ces composés se distribueront régulièrement entre les composés des paraffines et des naphthènes, ou paraffines et aromatiques.

I. 2. 4. Les composés hetero-atomiques

Certains pétroles bruts, en particulier ceux du Proche-Orient, contiennent des composés hétéro-atomiques (soufre, oxygène et azote). La teneur en ces éléments est fonction de l'âge et de l'origine du pétrole.

2. 4. 1. Les composés oxygénés:

Les composés oxygénés constituent rarement plus de 10% de la masse totale des pétroles bruts. Ce sont des acides, phénols, cétones et esters, et rarement anhydres et dérivés furaniques.

2. 4. 2. Les composés sulfurés:

Le pétrole de la plus part des réserves mondiales actuelles est sulfureux, ou très sulfureux. On peut rencontrer des mercaptans, des sulfures, des disulfures et sulfures de thiènule, thiophènes et des structures cycliques diverses.

2. 4. 3. Les composés azotés:

Les composés azotés sont contenus dans les pétroles avec des quantités très faibles, si on les compare aux composés oxygénés ou sulfurés. On considère deux groupes de produits azotés totaux et les produits non basiques. Les composés basiques isolés sont la pyridine, la quinoléine et l'isoquinoline

I. 3. Les différentes méthodes d'analyse du pétrole brut

La distillation

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

A. La distillation TBP

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

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

B. La distillation ASTM

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée.

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

C. La distillation simulée

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

I. 4. Méthodes d'analyse Des hydrocarbures

I. 4. 1. Méthodes chimiques

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

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

I. 4. 2. Méthodes physiques

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

4. 2. 1. Les méthodes spectrographiques

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

4. 2. 2. La spectrographie infrarouge

Dans le cas des essences, la spectrographie infrarouge permet de déterminer en principe les hydrocarbures individuels saturés jusqu'à 120°C et tous les hydrocarbures aromatiques depuis le benzène jusqu'aux composés en C10. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C par suite du très grands nombres de constituants présents dans une fraction et du manque des spectres de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'adsorption infrarouge des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limite.

4. 2. 3. La spectrométrie ultraviolette

La spectrométrie ultraviolette permet d'identifier et de doser les hydrocarbures aromatiques qui sont les seuls hydrocarbures à donner des spectres d'absorption caractéristiques dans le domaine 200-400 millimicrons. Alors que le nombre d'isomères et les spectres trop voisins des hydrocarbures aromatiques mononucléaires ne permettent pas de les distinguer, le diphényl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde.

4. 2. 4. La spectrométrie de masse

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

I. 4. 3. Les méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse du pétrole

4. 3. 1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce sur eux un effet retardateur. Les succès remarquables réalisés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modification chimique préalable de l'échantillon.

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

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

4. 3. 2. La chromatographie en phase liquide

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

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

4. 3. 3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse

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

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

normalisation des spectres, comparent le spectre inconnu avec les spectres connus dans une bibliothèque de spectres.

I. 5. Les Fractions Pétrolières

Comme il a été déjà évoqué, le premier traitement subi par le pétrole brut en raffinerie est une distillation sous pression atmosphérique qui classe les hydrocarbures en fonction de leur point d'ébullition et permet ainsi d'obtenir une série de coupes ou fractions: gaz, essence légère, essence lourde, kérosène, gasoil et résidu. Ces produits sont sélectionnés pour satisfaire essentiellement les spécifications de distillation. Les caractéristiques des coupes obtenues par ce fractionnement, ou bien satisfont les autres spécifications et le produit peut être considéré comme commercial, ou bien ne les satisfont pas et la fraction n'est qu'un produit intermédiaire qui devra subir des transformations ultérieures qui, elles mêmes, exigent souvent des spécifications de composition. Quelle que soit la destination de ces coupes, les analyses du pétrole brut et leurs traductions graphiques permettent d'en estimer directement les rendements avec une excellente précision, c'est-à-dire que la distillation T.B.P. du laboratoire fournit des renseignements qui sont extrapolables aux unités industrielles.

La complexité de la composition des fractions pétrolières n'en permet pas l'analyse, il est difficile de connaître les propriétés physiques et thermodynamiques, si ce n'est certaines fois par des méthodes expérimentales élaborées. Seules seront connues, en général, la densité et la courbe de distillation A.S.T.M. qui permettent, par l'intermédiaire du facteur de caractérisation, de se faire une idée de la structure moléculaire moyenne. Dans ce domaine, la règle générale consiste à trouver une équivalence entre la fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif qui aurait les mêmes caractéristiques physico-chimiques que la fraction. Cette équivalence portera, soit sur le poids moléculaire, soit sur la température d'ébullition, soit sur les coordonnées critiques, etc.

Cependant, il devient de plus en plus nécessaire pour le raffineur ou le chercheur de disposer rapidement des propriétés physiques des produits pétroliers.

De nombreuses études ont été menées dans le but de proposer des méthodes pour la prédiction des paramètres physiques et thermodynamiques des fractions pétrolières. Ces travaux visent à minimiser le temps d'accès à ces paramètres et éviter autant que faire ci peu les manipulations lentes, fastidieuses et coûteuses.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons décrit brièvement quelques méthodes de calcul existantes dans la littérature.

CHAPITRE II

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

1. Les propriétés thermiques
2. Les propriétés de transport
3. Les propriétés optiques
4. Les propriétés thermodynamiques
5. Propriétés spécifiques

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

II. 1. Propriétés thermiques

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

Dans ce chapitre, nous présenterons trois propriétés thermiques : la tension de vapeur, la température d'ébullition et la chaleur latente de vaporisation.

II. 1.1. Tension de vapeur

1. 1. 1. Définition:

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température, spécifique de chaque corps pur. Il existe de nombreux diagrammes représentant les courbes de tension de vapeur des hydrocarbures purs comportant huit à dix atomes de carbone dans la molécule. Quant aux hydrocarbures lourds, il interviennent généralement dans des mélanges très complexes et la connaissance de leur courbe de tension de vapeur ne présente pas d'intérêt.

1. 1. 2. Mesure expérimentale de la tension de vapeur

La mesure de la tension de vapeur peut se faire par plusieurs méthodes. Nous pouvons citer la plus courante qui se fait à l'aide d'un appareillage composé d'un ensemble d'éléments (manomètre en U, une pompe à vide primaire, un ballon, un chauffe ballon électrique, une réserve à vide et des robinets). La tension de vapeur des essences est particulièrement mesurée à l'aide d'une bombe REID (T.V.R). La valeur 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 pour le reste aux fractions les plus volatiles de la coupe pétrolière qui sont vaporisées dans la bombe REID.

1. 1. 3. Corrélations

➤ **Equation de Lee-Kesler**

$$\text{LogTVR} = f^{(0)}(T_r) + \omega.f^{(1)}(T_r)$$

Avec:

$$f^{(0)}(T_r) = 592714 - 609648/T_r - 128862 \ln(T_r) + 16934 T_r^{-6}$$

$$f^{(1)}(T_r) = 152518 - 156875/T_r - 134721 \ln(T_r) + 4357 T_r^{-6}$$

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

➤ **Equation de Reidel**

Reidel a proposé une formule empirique qui donne la pression de vapeur en fonction de la température

$$\log TVR = A_1 - \frac{A_2}{T} + A_3 \ln T + A_4 T^6$$

TVR : Tension de vapeur en mmHg

T : Température en Kelvin

II. 1. 2. La température d'ébullition

1. 2. 1. Définition

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

1. 2. 2. Mesure expérimentale

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

1. 2. 3. Corrélations

➤ **Corrélation de ZidelKheir-Chitour**

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

N : nombre d'atome de carbone (N>6)

T_b: température d'ébullition (°C).

P, K: constantes 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 :

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

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

➤ **Equation de Sudgen**

$$T_b = (637 / (R_d + B)) / [P]$$

B : fonction de la famille chimique du composé.

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

II. 1. 3. La chaleur latente de vaporisation

1. 3. 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.

1. 3. 2. Fondement thermodynamique

Dans le cas des hydrocarbures purs, la transformation du liquide en vapeur s'effectue à pression et à température constantes alors que pour les mélanges, la transformation 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. De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

1. 3. 3. Corrélations

➤ **Corrélation de Pitzer**

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

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

D'où la corrélation suivante :

$$\Delta H_v / RT_c = 708 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.45}$$

➤ **Corrélation de Reidel**

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

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

Avec :

- T_c : La température critique (K)
- T_{br} : la température d'ébullition réduite
- P_c : la pression critique (atm)
- H_v : la chaleur latente de vaporisation
- R : la constante des gaz parfaits
- Z : le facteur de compressibilité
- ω : le facteur acentrique

II. 3. Les propriétés de transport

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

II. 3. 1. La densité à 20°C

3. 1. 1. Définition et Normes

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 :

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

Où ρ : est la masse volumique

La terminologie anglo-saxonne, propose la specific-gravity ; définie pour deux températures standards identiques, soit 600 F : (SpGr60/60° F), c'est-à-dire environ la densité à 15°C. Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité : le degré API, défini par l'American Petroleum Institute comme étant une fonction hyperbolique de la specific-gravity.

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

Chapitre II

Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

3. 1. 2. Corrélations

➤ **Equation de Rackett**

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

$$1/\rho_s = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = (R T_c/P_c) Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

Avec :

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

V_c : Volume critique (cm³/g)

P_c : Pression critique (atm)

T_r : Température réduite (T / T_c)

➤ **Equation de Spencer et Danner**

L'équation de Rackett a été modifiée par Spencer et Danner pour donner:

$$1/\rho_s = (R T_c/P_c) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

Z_{RA} : représente le coefficient SDR de Rackett modifié par Spencer-Danner et sa valeur est donnée dans la littérature.

II. 3. 2. La tension superficielle

3. 2. 1. Définition

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δGS . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons noté TS et est exprimée en ergs/cm², ou en dyne/cm ; elle s'écrira alors:

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

Avec : δGS : énergie libre de surface

δS : surface correspondant à 1 cm²

T : température

P : pression

3. 2. 2. Mesure expérimentale

De nombreuses méthodes expérimentales existent, parmi lesquelles nous citons :

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

Chapitre II

Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

3. 2. 3 Corrélations

➤ **Corrélation de Goldhammer**

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

Avec :

- 4n : varie entre 1.0 et 1.24
- d_{lb} : masse volumique du liquide à T_b (g.mole/cm³)
- T_r : température réduite égale à T/T_c
- T_b : température d'ébullition normale en °K
- T_{br} : température d'ébullition réduite égale à T_{eb} / T
- T : température en K
- T_c : température critique en K
- TS : tension superficielle à la température T
- T, T₁ : températures en K
- n : paramètre dépendant de la nature du liquide.

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

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

II. 4. Les propriétés optiques

II. 4. 1. Indice de réfraction

4. 1. 1. Définition

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

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

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

Avec :

n : indice de réfraction

4. 1. 2. Mesure expérimentale

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

$$n_d^{t^\circ} = n_d^t - 4.10^{-4} \cdot (t - t^\circ)$$

Avec :

T° : 20°C

T : température de mesure

4. 1. 3. Estimation de l'indice de réfraction

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

➤ **Riazi- Daubert (1980)**

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

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

➤ **Corrélation de Skander –Chitour**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

$$n_D^{20} = a + \frac{b}{I + \left[\frac{N}{C} \right]^d}$$

Avec :

N : nombre d'atomes de carbone

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

Chapitre II

Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

II. 4. 2. Indice de corrélation

4. 2. 1. Définition

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

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

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

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

4. 2. 2. Estimation de l'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)**

- Pour $M < 200$:
$$I = 3.58 \times 10^{-3} \times T_b^{1.0147} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787$$
- Pour $M > 200$:
$$I = 1.4 \times 10^{-3} \times T_b^{1.09} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984$$

➤ **Riazi et Daubert (1980)**

$$I = 0.3824 \times T_b - 0.02269 \times SpGr^{0.9182}$$

II. 5. LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

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

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

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

II. 5. 1. La chaleur spécifique

5. 1. 1. Définition

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

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

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

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

H est l'enthalpie

U est l'énergie interne

5. 1. 2. Corrélations

➤ **La chaleur spécifique des gaz réels**

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

$$C_p = a + bT + cT^2$$

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

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

➤ **La chaleur spécifique des liquides**

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

II. 6. Propriétés spécifiques

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

Chapitre II
Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

II. 6. 1. Facteur de caractérisation *Kuop*

6. 1. 1. Définition

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

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

Avec :

T_b : température d'ébullition, en °R.

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

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

6. 1. 2. 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)**

$$Kuop = 4.5579 M^{0.15178} SpGr^{0.84573}$$

➤ **Skander –Chitour**

$$Kuop = a + b N + c N^2 + d N^3 + e N^4$$

Avec:

N: nombre d'atomes de carbone

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

Chapitre II

Propriétés physiques et Thermodynamiques des hydrocarbures, mélanges, fractions pétrolières

II. 6. 2. Point d'aniline

6. 2. 1. 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 naphtènes 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.

6. 2. 2. Mesure expérimentale

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

Le principe de mesure consiste à chauffer deux volumes de 10cm³ d'aniline et de produit dans un tube agité mécaniquement et ce jusqu'à l'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.

6. 2. 3. Corrélations

➤ Skander - Chitour

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.

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

PA : point d'aniline

N: le nombre d'atome de carbone

Les constantes a, b, c, 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 suivant:

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	634.49456	50.006516	-2.3025448

Chapitre III

ETUDES DES PROPRIETES CRITIQUES

1. Introduction
2. Fondement thermodynamique
3. Mesures expérimentales des propriétés critiques
4. Estimation des propriétés critiques

1. Introduction

La connaissance des propriétés critiques des hydrocarbures est indispensable pour l'étude et le fonctionnement de nombreux procédés industriels. Elles sont importantes pour prédire les propriétés thermodynamiques et de transport des corps purs et des mélanges de corps purs par la loi des états correspondants.

2. Fondement thermodynamique

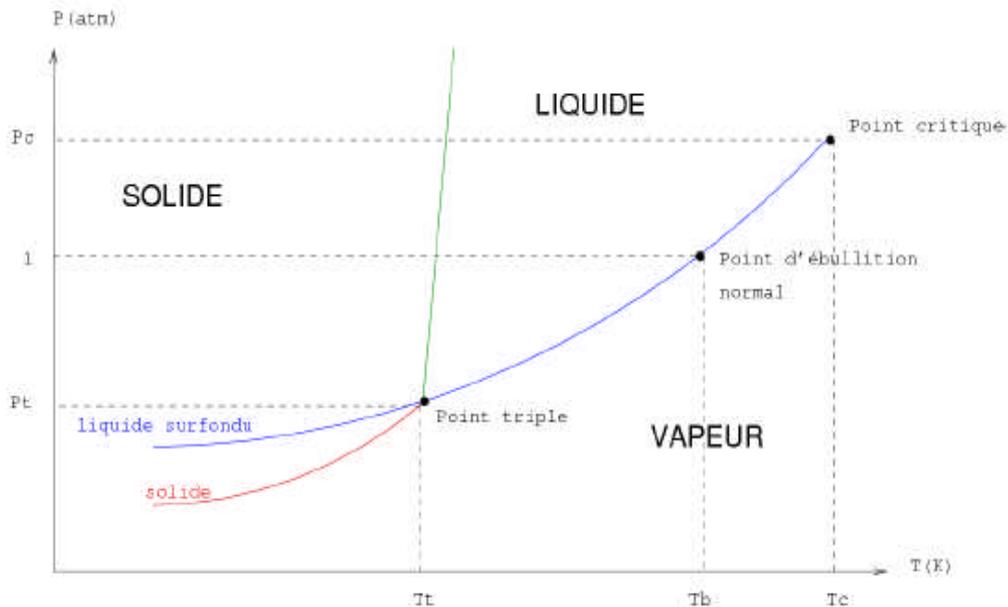


Figure 1 : graphe illustrant l'état d'équilibre d'un corps pur

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

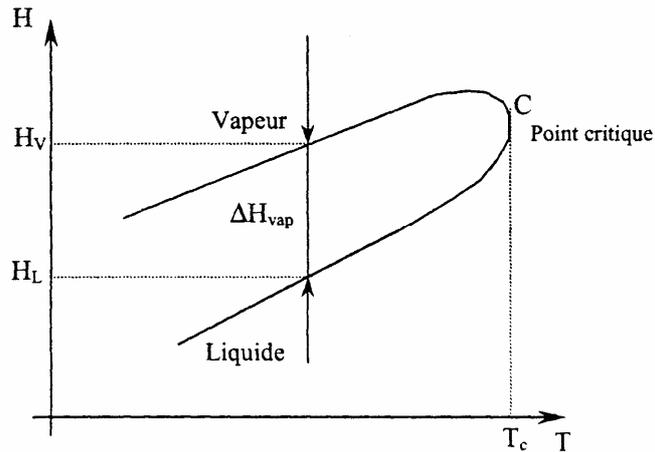


Figure 2: graphe illustrant l'état d'équilibre pour un mélange de corps purs

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

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

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

3. Mesures expérimentales des propriétés critiques

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

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

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

4. Estimation des propriétés critiques

Les fractions pétrolières sont des mélanges très complexes, dont l'analyse quantitative et qualitative est difficile et onéreuse. Des corrélations ont été proposées afin d'estimer les propriétés critiques des fractions pétrolières.

Quatre méthodes de contributions de groupe sont présentées pour la température critique, pression critique ainsi que le volume critique. D'autres corrélations sont présentées pour le facteur de compressibilité critique et le facteur acentrique.

Historiquement la méthode de Lydersen développée en 1955 s'est avérée la méthode la plus précise disponible, elle a été la norme pendant plus de 20 ans, Ambrose (1980) a utilisé une quantité considérable de nouvelles données qui sont basées pour la plupart sur une technique expérimentale, afin de développer une nouvelle méthode plus précise de contribution de groupes, Joback (1982) a tiré profit des nouvelles données critiques disponibles mais a maintenu une forme semblable à celle de Lydersen.

En dépit des avantages des méthodes mentionnées ci-dessus, leurs gammes d'applicabilité sont toujours tout à fait restreintes, elles ont présenté des insuffisances tels que leur échec à prédire correctement les propriétés des isomères d'une part et d'autre part l'échec à prédire les propriétés des hydrocarbures à nombre de carbone élevé.

La quatrième corrélation présentée pour les trois propriétés critiques, température, pression et volume critique est celle de Skander-Chitour, très récente, a été la dernière corrélation effectuée au sein de notre département Génie Chimique, et que nous allons utiliser dans notre travail pour des comparaisons.

A. Température critique

Nous citons ci-dessous quatre corrélations introduisant des corrélations pour les fractions pétrolières concernant la température critique :

➤ **Corrélation de Lydersen (1955)**

$$T_C (K) = T_B / [0.567 + \Sigma \Delta T_L - (\Sigma \Delta T_L)^2]$$

Où La quantité ΔT_L est évaluée en sommant les contributions de groupements de chaque atome ou groupe d'atomes. Tableau (1)

➤ **Corrélation d'Ambrose (1978)**

Une évaluation de T_b a été développée par Ambrose. Elle consiste à estimer les propriétés caractéristiques à l'aide d'une technique de contribution de groupements de la molécule.

$$T_c (K) = T_b [1 + (1, 242 + \Sigma \Delta T)^{-1}]$$

Dans cette expression, T_b correspond au point d'ébullition normal (à 1 atm). La quantité

ΔT est évaluée en sommant les contributions de groupements de chaque atome ou groupe d'atomes

➤ **Corrélation de Riazi et Daubert (1980)**

$$T_c = 24,2787 * T_{mav}^{2,3125} * SpGr^{2,3201}$$

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

➤ **Corrélation de Joback (1984)**

Joback a réévalué le schéma d'Ambrose et ajouté de nouveaux groupes de fonction et déterminé les nouvelles valeurs de contribution pour chaque groupement

$$T_c (K) = T_b [0,584 + 0,965 \Sigma \Delta T - (\Sigma \Delta T)^2]^{-1}$$

Où La quantité ΔT_L est évaluée en sommant les contributions de groupements de chaque atome ou groupe d'atomes (2)

➤ **Corrélation de Skander-Chitour (2004)**

$$(T_b / T_c) = a + b \times \sum n_i \Delta T_{c_i} + c \times \left(\sum n_i \Delta T_{c_i} \right)^m$$

Les Contribution et paramètres de chaque groupement se trouvent dans le tableau (3)

B. Pression critique

Pour l'estimation de la pression critique des fractions pétrolières, de nombreuses corrélations ont été établies par différents auteurs. Nous citons quatre d'entre eux :

➤ **Corrélation de Lydersen (1955)**

$$P_c (bar) = MM / (0.34 + \Sigma \Delta P_i)^2$$

Où La quantité ΔP_L est évaluée en sommant les contributions de groupements de chaque atome ou groupe d'atomes. Tableau (1)

MM représente la masse molaire

➤ **Corrélation d'Ambrose (1978)**

La méthode d'Ambrose pour calculer la pression critique est la suivante :

$$P_c (bar) = MM [0,339 + \Sigma \Delta P]^{-2}$$

Avec MM la masse molaire de la molécule.

La quantité ΔP est calculée en sommant les contributions de chaque atome ou groupe d'atomes

➤ **Corrélation de Riazi-Daubert (1980)**

$$P_c = 3,12281 \cdot 10^9 * T_{eb}^{-2,3152} * SpGr^{2,3201}$$

➤ **Corrélation de Joback (1984)**

$$P_c \text{ (bar)} = [0,113 + 0,0032n_a - \Sigma \Delta P]^{-2}$$

n_a est le nombre d'atomes contenu dans la molécule

La quantité ΔP est la nouvelle estimation pour les contributions de groupements. Tableau(2)

Les pressions sont exprimées en bar.

➤ **Corrélation de Skander-chitour (2004)**

$$(1/P_c)^p = a + b \times \left(\sum n_i \Delta P_{c_i} + c \times \left(\sum n_i \Delta P_{c_i} \right)^m \right)$$

ΔP_c contribution de chaque groupement structural dont les valeurs se trouvent dans le tableau (3) ainsi que les paramètres

C. Volume critique

Plusieurs auteurs ont proposé des corrélations empiriques pour l'estimation du volume critique des fractions pétrolières, de même type que celles proposées pour les températures critiques.

Les équations qu'ils proposent sont les suivantes :

➤ **Corrélation de Lydersen (1955)**

$$V_C \text{ (cm}^3\text{/mol)} = 40 + \Sigma \Delta V_L$$

Où La quantité ΔV_L est évaluée en sommant les contributions de groupements de chaque atome ou groupe d'atomes. Tableau (1)

V_c est exprimée en $\text{cm}^3\text{/mol}$

➤ **Corrélation d'Ambrose (1978)**

$$V_C \text{ (cm}^3\text{/mol)} = 40 + \Sigma \Delta V_A$$

Où ΔV_A : calculée en sommant les contributions de chaque atome ou groupe d'atomes

➤ **Corrélation de Joback (1984)**

$$V_C \text{ (cm}^3\text{/mol)} = 17.5 + \Sigma \Delta V$$

ΔV_L est la nouvelle estimation pour les contributions de groupements. Tableau (3)

➤ **Corrélation de Skander-chitour (2004)**

$$V_c = b \times \left(\sum n_i \Delta V_{c_i} \right)$$

ΔV_c contribution de chaque groupement structural dont les valeurs se trouvent dans le tableau (3)

Tableau (1): contribution des groupes hydrocarbonés aux propriétés critiques, Lydersen(1955)

Groupes	ΔT (k)	ΔP (bar)	ΔV (cm ³ . mol ⁻¹)
Groupements aliphatiques			
-CH ₃	0,020	0,227	55
-CH ₂	0,020	0,227	55
>CH-.....	0,012	0,21	51
>C<.....	0,0	0,21	41
=CH ₂	0,018	0,198	45
=CH-.....	0,018	0,198	45
=C<.....	0,0	0,198	36
Groupes cycliques			
-CH ₂ -.....	0,013	0,184	45
>CH-.....	0,012	0,192	46
>C<.....	-0,007	0,154	31
=CH-.....	0,011	0,154	37
=C<.....	0,011	0,154	36

Tableau (2) : contribution des groupes hydrocarbonés aux propriétés critiques Joback (1984)

Groupes	ΔT (k)	ΔP (bar)	ΔV (cm ³ . mol ⁻¹)
Groupements 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	37
=C<.....	0,0143	0,0008	32

Tableau (3) : contribution des groupement structuraux des trois propriétés, Skander-Chitour (2004)

	ΔT_c	ΔP_c	ΔV_c
Paramètres	-	3,76621 E-01	-
P	3,75032 E-02	2,32562 E-01	-
a	-3,52119 E-03	3,05702E-02	5,32007 E+00
b	6,74016 E-01	6,20589 E-02	-
c	-	-	-
d	1,91890 E-01	8,29137 E-01	-
m	-	-	-
n	7,68223 E-03	2,14235 E-02	1,5437 E+00
cis	2,00218 E-02	5,62534 E-02	1,6753 E+00
trans			
Groupements structuraux			
-CH ₃ ...	1,9967 E-01	1,98848E-05	1,31664E+01
-CH ₂ -...	9,15532 E-02	1,12008E-01	1,06879E+01
>CH- ...	-6,11156 E-02	2,01649E-01	5,15453E+00
>C< ...	-2,48688 E-01	2,45728E-01	-9,39285E-01
=CH ₂ ...	1,89248 E-01	1,11136E-02	1,18505E+01
=CH- ...	7,10096 E-02	5,37104E-02	8,20223E+00
=C< ...	-5,34718 E-02	1,15424E-01	4,70117E+00
=C=	4,928551 E-02	-2,22262E-02	9,52029E+00
≡C≡ ...	2,02609 E-01	3,96981E-07	9,02010E+00
≡CH- ...	6,07703 E-02	3,42040E-02	6,68835E+00
≡C- ...			

p

D. Facteur de compressibilité critique

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

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

La loi des états correspondants à deux paramètres prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps soit $Z_c = 0,27$. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'il varie de 0,232 pour l'eau à 0,30 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.25 pour la majorité des hydrocarbures. Pour cela, des corrélations sont proposées pour estimer ce facteur:

➤ Corrélation de Lydersen (1955)

$$Z_c = \frac{1}{3.43 - 0.0067 H_v^2}$$

H_v : chaleur latente de vaporisation

➤ **Corrélation de Lee- Kesler (1976)**

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega$$

ω : le facteur acentrique

E. Facteur acentrique

1. 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 $Tr = 0.7$ sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

2. Estimation du facteur acentrique

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

➤ **Lee- Kesler (1976)**

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^1 + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \theta^1 - 13.472 \ln \theta + 0.43577 \theta^6}$$

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

➤ **Edmister**

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log P_c - 1$$

➤ **Skander, Souahi et Chitour**

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

Avec N_c : nombre d'atomes de carbone

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

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

Chapitre IV

METHODES DE CONTRIBUTION DE GROUPES

1. Introduction
2. Estimation d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction des propriétés critique : Température, Pression et Volume

1. Introduction

La base pour la conception et la simulation de beaucoup d'unités de traitement chimique est un ensemble de propriétés physiques et thermodynamiques des composés dans un processus qui subit une certaine forme de transformation. Cependant Il n'est pas toujours possible de trouver des valeurs expérimentales des propriétés pour les composés qui nous intéressent dans la littérature. Puisque, il n'est pas pratique de les mesurer au besoin, des méthodes d'évaluation sont généralement utilisées dans ces situations et d'autres situations semblables.

Pour l'estimation des propriétés des corps purs, les méthodes de contribution de groupes comme ceux donnés par Joback et Reid, le Lydersen, l'Ambrose, le Klinecicz et le Reid, les Lyman et autres, et le Horvath ont été largement répandus. Pour chaque méthode, les paramètres caractéristiques sont fonction de la somme de la contribution de chaque groupement présent dans la molécule.

Ces méthodes ont l'avantage d'être rapide, cependant, d'exactitude incertaine, elle ont présenté des insuffisances tels que leur échec à prédire correctement les propriétés des isomères d'une part et d'autre part l'échec à prédire les propriétés des hydrocarbures à nombre de carbone élevé

En dépit des avantages des méthodes mentionnées ci-dessus, leurs gammes d'applicabilité sont toujours tout à fait restreintes

Le principe de ces méthodes postule que chaque liaison, atome ou groupement d'atome constitutif d'une molécule apporte sa contribution aux propriétés macroscopiques de la substance étudiée. Elles ont pour objectif de rapporter les propriétés des corps à leur structure moléculaire. Leurs formes sont assez variées, et dépendent des types de groupements et d'environnements choisis pour évaluer les contributions qui sont généralement additives.

La précision des ces méthodes dépend fortement des données expérimentales des propriétés des corps purs utilisées pour déterminer les valeurs des contributions de groupes.

2. Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour la prédiction des propriétés critique:

Température, Pression et Volume critiques

1. Introduction

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

En outre, 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 avec interactions moléculaires pour l'estimation des propriétés critiques : température, pression et

volume critique des hydrocarbures purs. Nous avons appliqué par la suite les équations établies aux mélanges de composition connue. Pour mettre au point ces corrélations, nous avons adopté la démarche suivante:

2. Démarche suivie

A. Première étape : Collecte de données

Cette étape a consisté en la collecte des données des propriétés critiques : T_c , P_c , V_c des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce, à partir de données de la banque TRC, développée par « The thermodynamic Research Center » de l'université de Houston au Texas.

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

B. Deuxième étape : Définition des groupement structuraux

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

- CH ₃	- CH ₂ -	caractéristiques des normales paraffines
- CH <	>C <	caractéristiques des paraffines ramifiées
=CH ₂	=C < =C= =CH-	caractéristiques des alcènes (ou 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'une distinction a été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Par exemple, la contribution attribuée au groupement -CH₂- du n-hexane n'est pas la même que celle du cyclohexane, de même que le groupement =CH- dans le 1-hexène et dans le benzène.

Dans ce travail, nous n'avons tenu compte des termes correctifs dus aux différences de positions « cis » et « trans » dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.

C. Troisième étape : Définition des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements

Pour déterminer les termes principaux d'interactions entre groupements structuraux, il faut suivre la démarche suivante :

- Ecrire les formules semi-développées des hydrocarbures pour chaque famille étudiée.
- Définir les termes principaux d'interactions pour chaque famille. Tout d'abord, il faut noter qu'un hydrocarbure est caractérisé par **sa nature** et **ses groupements**.

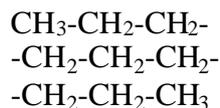
Exemple: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃

- Nature: n-paraffine
- Groupements:

❖ **Groupements structuraux:**



❖ **Groupements principaux d'interactions :**



Les différents groupements principaux d'interactions pour chaque famille d'hydrocarbures sont donnés par les tableaux suivants :

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

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

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

Cycles	Ramifications	Cycles-Ramifications
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH- -CH ₂ -CH-CH ₂ - -CH ₂ -CH-CH- -CH-CH-CH- -CH ₂ -CH ₂ -C- -CH ₂ -C-CH ₂ - -CH ₂ -C-CH- -CH ₂ -CH-C- -CH-CH ₂ -CH- -C-CH ₂ -CH- -C-CH ₂ -C-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	CH _{3r} -CH _c -CH _{2c} - CH _{2r} -CH _c -CH _{2c} - CH _{3r} -CH _c -CH _c - -CH _{2r} -CH _{2r} -CH _c - CH _{3r} -CH _{2r} -CH _c - CH _{3r} -C _c -CH _{2c} - CH _{3r} -C _c -CH _{3r} -
=CH-CH=CH- =CH-CH=C- -CH=CH-C= -CH=C-CH= -C=CH-C= -C=C-CH= =C-C=CH- =C-C=C-	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-CH _{2r} -C-CH= -CH _{2r} -C=CH- -CH _{2r} -CH _{2r} -C= CH _{3r} -C=CH- CH _{3r} -C-CH= CH _{3r} -CH _r -C= CH _{3r} -C=C= -CH _r -C-C=

Avec :

r : ramification;**c** : cycle.

C. Quatrième étape : établissement des nouvelles corrélations de contribution de groupes avec interactions

Une fois les données des propriétés disponibles, les groupements chimiques bien définis et les termes d'interactions entre groupements et leurs environnements établis 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 $\Delta\theta_i$ des groupements de type « i » ainsi que les valeurs des contributions $\Delta\theta_j$ des termes d'interactions entre groupements et leurs environnements de type « j », tel que le montre l'équation suivante :

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

Les termes :

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

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

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

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

La forme généralisée de l'équation (I) 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 :

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

Où θ est la propriété étudiée, **MM** la masse molaire, **T_b** la température d'ébullition et **p** une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Les vingt équations doivent être testées et à la convergence du processus itératif. Les valeurs des paramètres des différentes équations de contributions de groupes sont déterminées et leurs performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de la base de donnée et également par leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds.

Les vingt équations qui dérivent de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes sont reportées dans le tableau suivant (3)

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

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

D. Exemples d'applications :

Nous présentons quelques exemples des termes principaux d'interactions entre groupements structuraux et leurs environnements :

1) n-paraffine

Le n-heptane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Types d'interactions Entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
- CH ₂ - CH ₂ -CH ₃	2
-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -	3

Prenons par exemple l'équation 6 : $\theta = a + b \times (\sum n_i \Delta\theta_i + \sum n_j \Delta\theta_j)$

Pour la température θ représente Tc, a et b sont des paramètres déterminés par régression multilinéaire

n_i : est le nombre de groupements

n_j : est le nombre de groupements d'interactions

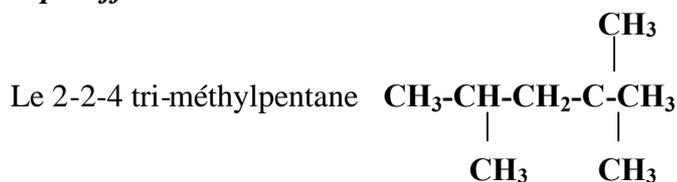
$\Delta\theta_i$: contribution de groupement spécifique

$\Delta\theta_j$: contribution de chaque groupement d'interaction

$$T_c = a + b [(2 * \Delta T_c \text{-CH}_3 + 5 * \Delta T_c \text{-CH}_2) + (2 * \Delta T_c \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + 3 * \Delta T_c \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)]$$

Contribution de chaque groupement Contribution des groupements d'interactions

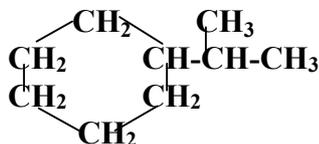
2) Iso-paraffine



Types d'interactions Entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	2
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \end{array}$	3
$\begin{array}{c} >\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} < \\ \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \end{array}$	2
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$	1

3) Naphène:

Le n-iso-propylcyclohexane



Types d'interactions entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
<i>Cycles</i>	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	3
-CH ₂ -CH ₂ -CH-	2
-CH ₂ -CH-CH ₂ -	1
<i>Ramifications</i>	
-CH ₂ -CH-CH ₂ -	1
<i>Cycles ramifications</i>	
$\begin{array}{c} \text{-CH}_r\text{-CH}_c\text{-CH}_{2c}\text{-} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_r\text{-CH}_c\text{-} \end{array}$	2
$\begin{array}{c} \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_r\text{-CH}_c\text{-} \end{array}$	2

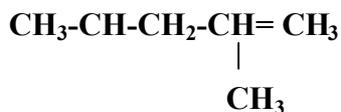
Avec :

r : ramification

c : cycle

4) Oléfine :

Le 4-méthyl-1-pentène



Types d'interactions entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
-CH ₂ -CH=CH ₂	1
-CH-CH ₂ -CH=	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \end{array}$	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \end{array}$	1

5) Alcyne:

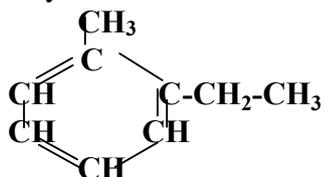
Le 1-heptyne



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

6) Aromatique:

Le 1-ethyl-2-methylbenzene



Types d'interactions entre Groupements	Nombres de groupements d'interactions
<i>Cycles</i>	
=CH-CH=C<	2
=CH-CH=CH- 	2
-CH=C-C=	2
<i>Cycles ramifications</i>	
-CH _c =C _c -CH _{3r}	1
CH _{3r} =C _c -C _c = 	1
CH _{3r} -CH _{2r} -C _c = 	1
-CH _{2r} =C _c -C _c =	1
-CH _c =C _c -CH _{2r} -	1

Chapitre V

PARTIE CALCUL

1. Calcul des propriétés critiques des corps purs
2. Calcul des propriétés critiques des mélanges de corps
purs
3. Calcul des propriétés critiques des fractions
pétrolières

V. 1. Calcul des propriétés critiques des corps purs

Les propriétés critiques de 306 hydrocarbures purs appartenant aux six familles d'hydrocarbures ont été recueillies à partir de la banque TRC.

Dans le but d'estimer la température, pression et volume critiques nous avons testé vingt équations pour les six familles d'hydrocarbures et enregistré les déviations absolues moyenne ainsi que les erreurs absolues moyennes qui sont présentées dans les tableaux suivants :

A. Température critique

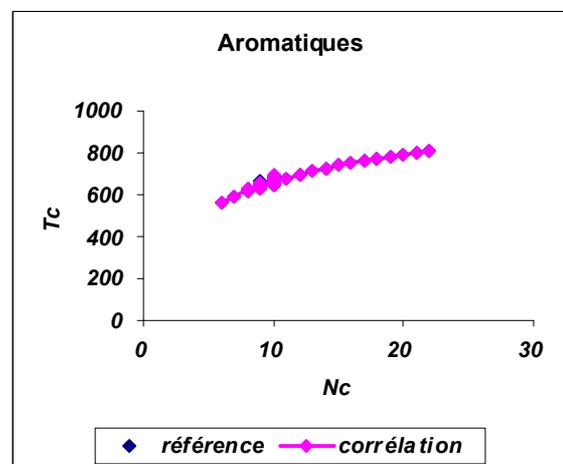
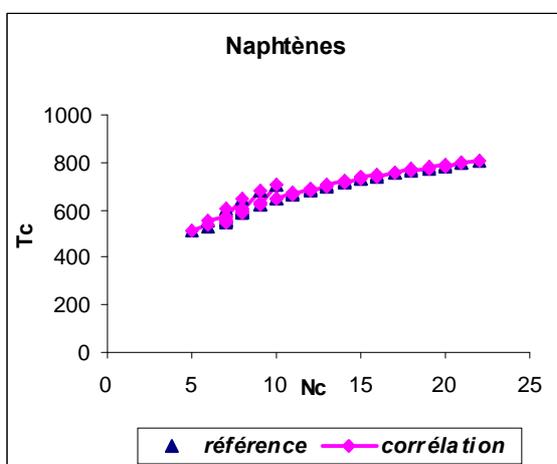
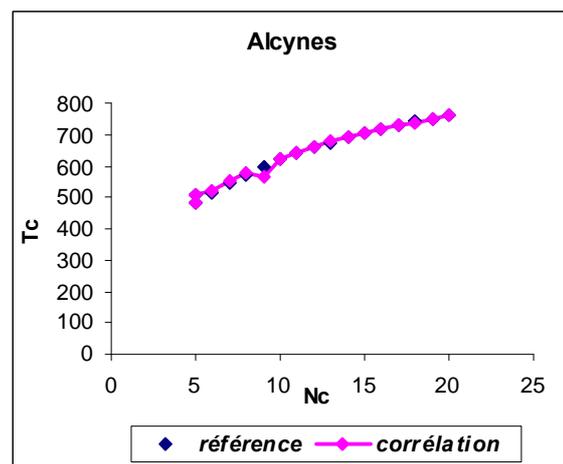
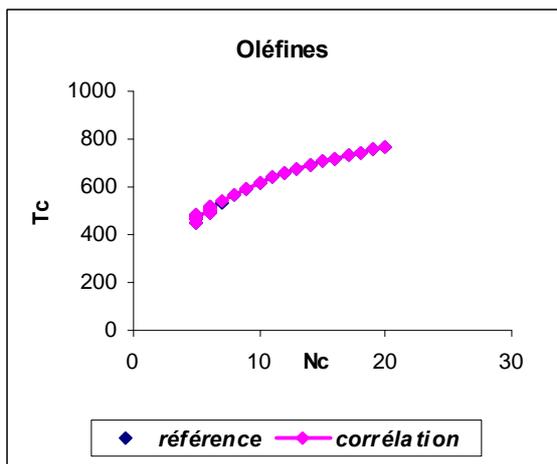
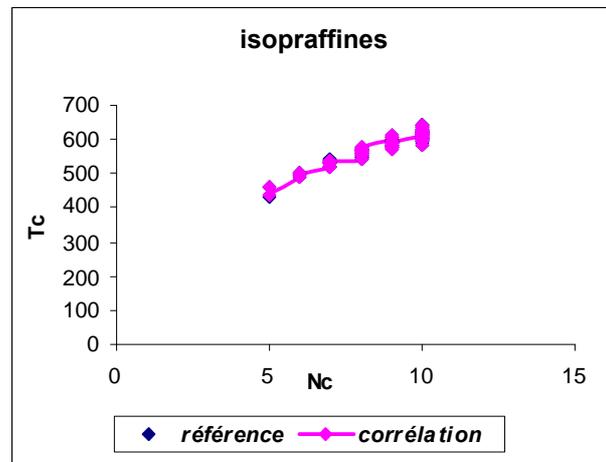
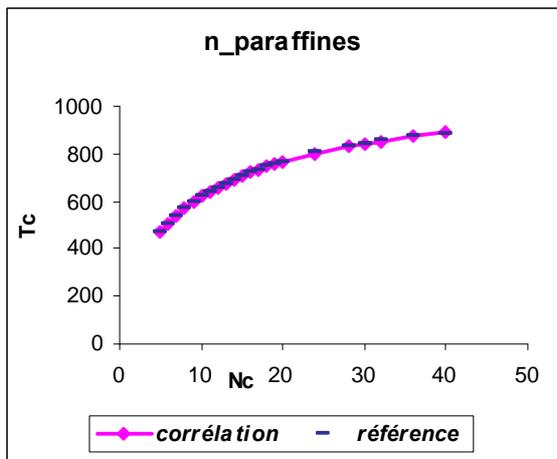
TABLEAU (1) : Les résultats enregistrés dans le cas de la température critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphtènes	aromatiques	AAD AI (%)
Intervalle	C ₅ –C ₄₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ –C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Nb.Points	22	137	35	16	49	47	306
Eq1	1,8	0,7	1,12	1,58	4,5	0,4	1,45
Eq2	0,3	0,6	0,10	0,05	0,5	0,1	0,41
Eq3	1,3	0,8	1,23	0,95	0,8	0,4	0,81
Eq4	0,5	0,6	0,29	0,65	3	0,2	0,89
Eq5	0,6	0,3	0,31	0,83	7	0,3	1,40
Eq6	1,8	0,8	1,12	1,58	1,1	0,5	0,93
Eq7	0,3	0,7	0,10	0,05	0,4	0,5	0,47
Eq8	1,3	0,9	1,11	0,12	0,7	0,2	0,77
Eq9	0,6	0,6	0,29	0,65	0,3	0,3	0,49
Eq10	0,5	0,3	0,31	0,83	0,3	0,1	0,29
Eq11	0,1	0,7	0,05	0,01	0,4	0,1	0,39
Eq12	0,2	0,7	0,06	0,05	0,4	0,1	0,40
Eq13	0,1	0,7	0,05	0,01	0,7	0,1	0,44
Eq14	0,1	0,7	0,05	0,02	0,2	0,1	0,37
Eq15	0,1	0,2	0,07	0,64	0,1	0,1	0,19
Eq16	0,1	0,7	0,05	0,01	0,4	0,1	0,39
Eq17	0,2	0,7	0,10	0,02	0,4	0,1	0,41
Eq18	0,1	0,7	0,09	0,01	0,4	0,1	0,40
Eq19	0,1	0,7	0,06	0,16	0,2	0,2	0,39
Eq20	0,1	0,3	0,06	0,64	0,1	0,1	0,20

1. Sélection des meilleures corrélations de contribution de groupe pour l'estimation de la température critique :

D'après le tableau (1) nous avons retenu de très faibles écarts pour la plupart des composés ; les équations 10, 14, 15, 20 ont enregistré de plus faibles erreurs; excepté les équations 1 et 5 qui sont relativement élevées. Cependant nous retenons l'équation 15 car elle présente le plus faible écart par rapport aux données de référence pour chaque famille d'hydrocarbures ; qui sont fournies par les tables de la base de données de la banque TRC.

Figure 1 : Comparaison de la meilleure corrélation (équation 15) avec la référence



2. Paramètres de la corrélation choisie (équation 15)

TABLEAU (2): Paramètres de la corrélation de contribution de groupe avec interactions sélectionnées pour la température critique

n-paraffines		Isoparaffines	
Equation	EQ. 15	Equation	EQ. 15
Paramètres		Paramètres	
A	7,03179683579367E-01	a	7,91533046134080E-01
b	7,72581455560803E-03	b	8,65152872531341E-03
c	-1,41878655496873E+01	c	-2,41881257650951E-01
m	-2,01315515830783E+00	m	-2,81006570246343E-01
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH3-	2,29423714700945E+00	-CH3	8,76672035432867E-01
-CH2-	8,01058525032960E-02	-CH2-	7,07700134684175E-01
		-CH<	2,10647128519211E-01
		>C<	-5,44916583464025E-01
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
		CH ₃ -CH-CH ₂ -	3,49504495536214E-02
		CH ₃ -CH-CH ₃	3,91628633419476E-02
		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-3,33211166047845E-02
		CH ₃ -C-CH ₃	5,13674604026901E-02
		-CH ₃ -CH ₂ -CH-	-3,65240286597223E-02
		-CH ₂ -CH ₂ -CH-	7,15639174023042E-02
		CH ₃ -C-CH ₂ -	6,27072096554685E-02
-CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,29242466470205E+00	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	5,10315870860185E-02
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	4,46892301949049E-01	CH ₃ -CH-CH-	2,25520923596643E-02
CH ₃ ...CH ₃	2,58484914789967E+00	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	5,06115076848622E-02
		-CH ₂ -CH-CH-	1,15324175260365E-02
		CH ₃ -C-CH-	3,15003835635592E-02
		CH ₃ -CH ₂ -C-	-4,63908366217458E-02
		-CH ₃ -CH-C-	-6,12243981907219E-02
		-CH ₂ -CH ₂ -C-	5,69413341625740E-02
		-CH ₂ -C-CH ₂ -	-5,28432714660051E-02
		-CH ₂ -C-CH-	9,35851571103439E-03

Oléfines		Alcynes	
Equation	EQ.15	Equation	EQ.15
Paramètres		Paramètres	
A	-3,55196277498047E-01	a	-4,02417725308775E-01
b	7,41283639689037E-01	b	7,62661156652629E-01
c	-7,97274817595443E-02	c	-2,32644134662418E-01
m	2,34708969236415E+00	m	1,48307760123701E+00
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH ₃	9,56972974501548E-01	-CH ₃	1,22485153012588E+00
-CH ₂ -	6,79891442510800E-01	-CH ₂ -	9,93836947974421E-02
-CH<	-1,64399149353926E+00	≡CH	2,72121834003649E-01
=CH ₂	5,49454929490621E-01	≡C-	2,25356669591200E-01
=CH-	2,61897720426983E-03		
=C<	-1,05731916052696E-01		
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
l			
-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -	-6,37592804628097E-01	-CH ₂ -CH ₂ -C≡	2,72121834008248E-01
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-6,25858419563415E-01	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2,72121834028186E-01
-CH ₂ -CH ₂ CH=	-6,30466535605471E-01	CH≡C-CH ₂ -	2,72121834023903E-01
-CH ₂ -CH=CH ₂	1,64385957645030E-01	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	-2,82900675480230E-02
CH ₃ -CH=CH-	1,40058075331452E-01	-C≡C-CH ₂ -	-8,38330722915312E-02
-CH ₂ -CH=CH-	1,40739760823676E-01	CH ₃ -CH ₂ -C≡	-8,38330722915313E-02
CH ₃ -CH ₂ -CH=	-6,28332667089634E-01	-C≡C-CH ₃	-8,38330722915312E-02
CH ₃ -CH-CH ₃	3,17824290098185E-01		
CH ₃ -C=CH-	-5,64022603777114E-02		
CH ₃ -C-CH ₃	-8,98498740143541E-01		
CH ₃ -CH-CH=	3,07196381271354E-01		
CH ₃ -C-CH ₂ -	-1,09587766619433E+00		
CH ₃ -C=CH ₂ -	-1,86895291249455E-01		
Termes de position			
Cis	-4,84443173430551E-01		
Trans	-4,77087347209736E-01		

		Naphtènes				Aromatiques		
Equation		EQ. 15		Equation		EQ. 15		
Paramètres				Paramètres				
A		5,65577412074853E-01		a		4,94354257460839E-01		
b		8,46152538583788E-01		b		-2,08783532804333E-03		
c		-3,81893320739354E-01		c		3,41129428366424E-02		
m		1,02873380355427E+00		m		6,00377141208088E-01		
Groupements structuraux				Groupements structuraux				
-CH ₃		-3,81893320738752E-01		-CH ₃		2,08903633357697E+00		
-CH ₂ -		1,02873380355285E+00		-CH ₂ -		4,19779232577769E+00		
-CH<		3,55375544844829E-01		-CH<		3,94938565607264E+00		
>C<		8,27587629811295E-01		>C<		5,06399433663520E+00		
				=CH-		1,51392405618058E+00		
				=C<		2,12942966472348E+00		
Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions				
Cycles- Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	-2,60428915993671E-01		Cycles - Ramifications	CH _{2r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -CH=	5,83342584506325E-01		
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	-5,40687743467530E-01			CH _{2r} - $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ =CH-	-1,47910756328264E+00		
	CH _{2r} -CHc-CH ₂	-8,11237091651320E-01						
	CH _{2r} -CH _{2r} -CHc	-2,60428916006720E-01						
	CH _{3r} -CHc-CH ₂	-5,40500337372125E-01						
	CH _{3r} -CHc-CHc	1,64117372518670E-01						
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-4,72551293997049E-01		Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-3,51731089344598E-01		
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,23924714859946E+00			-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,34052426019338E-01		
					CH ₃ -C=CH-	-1,28634309422283E+00		
					CH ₃ -C-CH=	9,58500323727430E-01		
					CH _{2r} -CH _{2r} -C=	-3,51731089137775E-01		
					CH ₃ -C-C=			

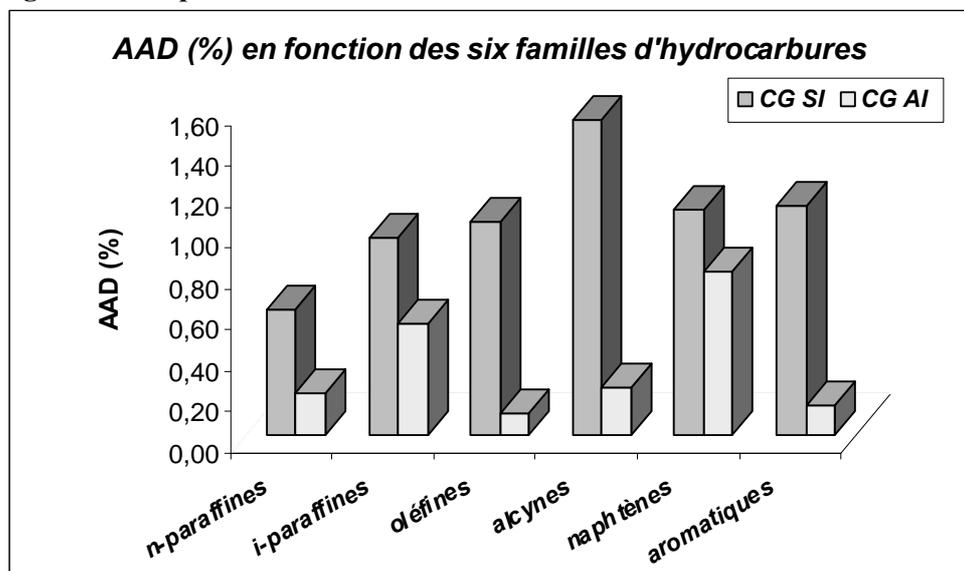
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	4,08389000417352E-02	Cycles	CH-CH=CH-	6,75995055722807E-01
	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	-1,28053438829127E-02		CH-CH=C-	1,81934111873047E+00
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	-6,86032496273774E-01		CH=CH-C=	8,44799217352126E-01
	-CH ₂ -CH-CH-	2,87650507119456E-01		CH=C-CH=	1,51916974632851E+00
	-CH ₂ -CH ₂ -C-	-9,20552774770793E-02		C=CH-C=	2,04425142488037E+00
	-CH ₂ -C-CH ₂ -	1,64117372523679E-01		C=C-CH=	1,13258781989831E+00
	-CH-CH ₂ -CH-	-2,36275678838278E-01		-C-C=CH-	2,18723646495669E+00
Termes de position					
Cis		-7,21294322598132E-01	-C-C=C-		1,75614518946574E+00
Trans		-4,72551293987833E-01			

3. Comparaisons entre les corrélations de contribution de groupes avec interactions établies et les corrélations de contribution de groupes sans interactions dernièrement étudiées (Skander-Chitour)

TABLEAU (3) : Dans le cas de la température critique

Famille	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphtènes		aromatiques	
Nb.Points	25	22	139	137	52	35	22	16	52	49	65	47
Intervalles	C ₂ -C ₄₀	C ₅ -C ₄₀	C ₄ -C ₁₀	C ₅ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₂₈
Méthode	CG SI	CG AI										
Eq1	-	1,8	-	0,7	-	1,12	-	1,58	-	4,5	-	0,4
Eq2	0,9	0,3	1,1	0,6	1,0	0,1	1,0	0,05	1,6	0,5	1,4	0,1
Eq3	-	1,5	-	0,8	-	1,23	-	0,95	-	0,8	-	0,4
Eq4	-	0,5	-	0,6	-	0,29	-	0,65	-	3	-	0,2
Eq5	2,3	0,6	2,2	0,3	2,2	0,31	3,3	0,83	1,7	7	1,3	0,3
Eq6	-	1,8	-	0,8	-	1,12	-	1,58	-	1,1	-	0,5
Eq7	0,9	0,3	1,1	0,7	1,0	0,10	1,0	0,05	1,6	0,4	1,4	0,5
Eq8	-	1,3	-	0,9	-	1,11	-	0,12	-	0,9	-	0,2
Eq9	-	0,6	-	0,6	-	0,29	-	0,65	-	0,3	-	0,3
Eq10	2,3	0,5	0,7	0,3	2,2	0,31	3,3	0,83	1,7	0,3	1,3	0,1
Eq11	0,2	0,1	1,0	0,7	0,7	0,05	1,3	0,01	1,0	0,4	1,2	0,1
Eq12	0,5	0,2	1,0	0,7	1,0	0,06	1,2	0,05	1,3	0,4	1,3	0,1
Eq13	0,2	0,1	1,0	0,7	2,1	0,05	1,4	0,01	1,0	0,4	1,1	0,1
Eq14	0,2	0,1	0,9	0,7	0,9	0,05	1,9	0,02	0,8	0,2	1,2	0,1
Eq15	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,07	0,8	0,64	0,4	0,1	0,4	0,1
Eq16	0,1	0,1	1,0	0,7	0,7	0,05	1,2	0,01	1,0	0,4	1,1	0,1
Eq17	0,3	0,2	1,0	0,7	0,7	0,1	1,3	0,02	1,2	0,4	1,3	0,1
Eq18	0,2	0,1	1,0	0,7	0,7	0,09	1,2	0,01	1,0	0,4	1,1	0,1
Eq19	0,2	0,1	0,9	0,7	0,8	0,06	1,9	0,16	0,8	0,2	1,2	0,2
Eq20	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,06	0,8	0,64	0,4	0,1	0,4	0,1
AADmoy (%)	0,61	0,21	0,96	0,5	1,0	0,10	1,5	0,24	1,11	0,8	1,12	0,15
AAD_{total}(%)	CG SI 1,025						CG AI 0,41					

Figure 2 : comparaison entre les corrélations établies et celle de Skander-Chitour



L'histogramme de la figure (2) ainsi que les résultats du tableau (3) montrent que les équations établies ont enregistré des déviations absolues moyennes relativement faibles comparées à celles obtenues dans le cas des équations de contribution de groupes sans interactions, en particulier dans le cas des oléfines et des aromatiques. La réduction des écarts est très significative pour les équations 11 à 16 dans le cas des oléfines, et pour l'ensemble des équations dans le cas des hydrocarbures aromatiques. Les équations établies pour les alcynes ont elles aussi fourni de très faibles écarts comparativement aux équations sans interactions. S'agissant des paraffines normales et ramifiées et des naph téniques, la différence est moins importante que dans le cas des autres familles d'hydrocarbures.

4. Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations de contribution de groupe recommandées dans la littérature

Pour tester la précision de la corrélation proposée ; nous avons comparé sa déviation moyenne absolue enregistrée à d'autres méthodes qui existent dans la littérature et qui utilisent la structure chimique pour prédire les propriétés étudiées. Les résultats sont donnés par le tableau (4):

TABLEAU (4) : Comparaison de la précision entre les corrélations qui existent dans la littérature et celle établie

		n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	alcynes	Naphtènes	Aromatiques
		AAD (%)					
T _c (K)	Corrélation proposée Terfaia-fersadou Pr. Chitour	0,10	0,24	0,07	0,64	0,10	0,10
	Lydersen (1955)	2,00	0,67	0,88	1,68	2,32	1,74
	Joback (1984)	1,83	0,52	0,98	1,88	3,01	0,44
	Chitour-Skander (2003)	0,2	0,3	0,3	0,8	0,4	0,4

L'estimation de Tc par la corrélation proposée est satisfaisante pour l'ensemble des composés, l'erreur moyenne atteinte pour Tc est de 0,19% ; comparée à la corrélation de Lydersen où l'erreur moyenne atteinte 1,27 % et qui a longtemps été considérée comme la méthode préférée. Pour Joback qui a maintenu une forme semblable à celle de Lydersen l'erreur moyenne est de 1,12 %, la dernière corrélation établie pour la température critique au sein du département par Skander-Chitour ; en utilisant les contributions de groupes sans interactions a donné une erreur moyenne de 0,36 %

Nous déduisons que la nouvelle corrélation de contribution de groupes avec interactions montre clairement qu'elle donne une meilleure précision et elle s'applique beaucoup plus pour les oléfines d'après les résultats obtenus.

B. Pression critique

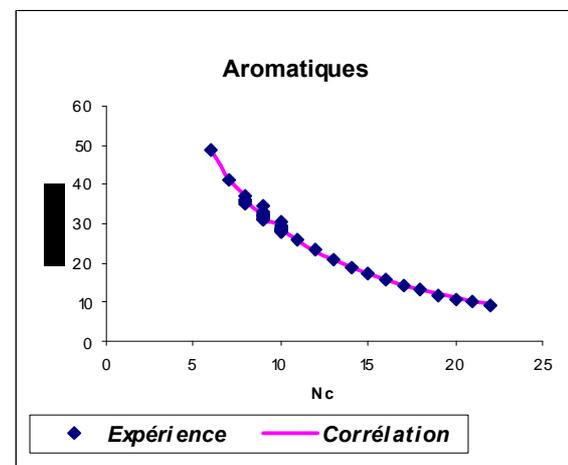
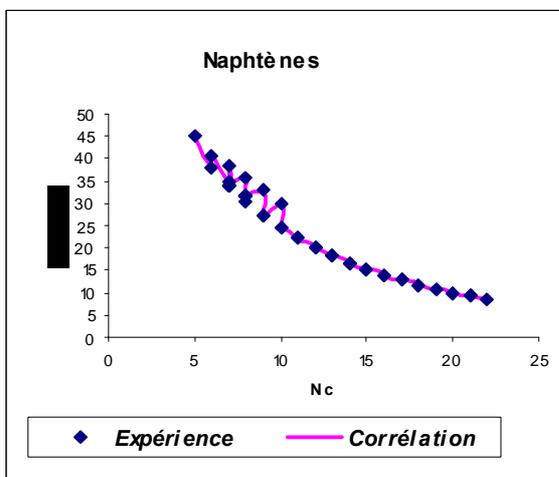
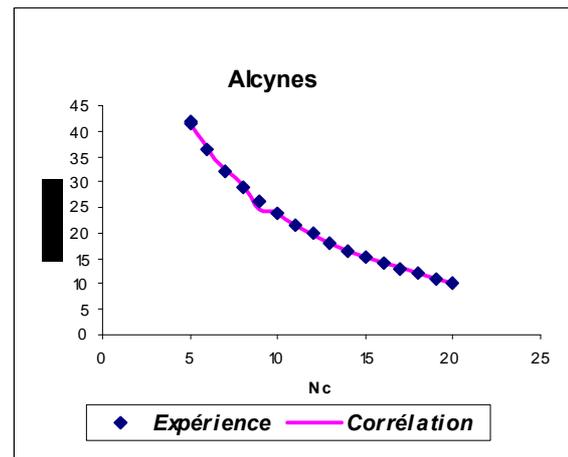
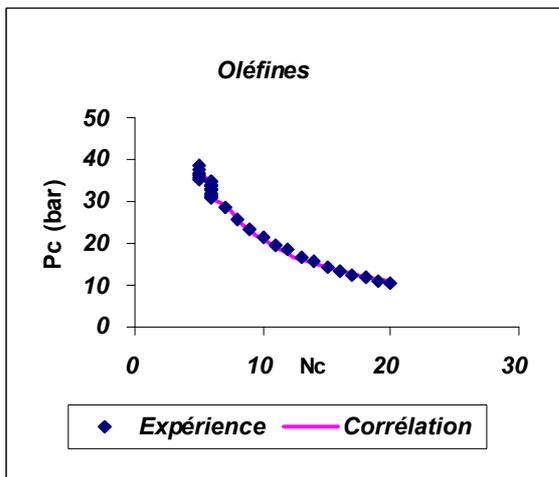
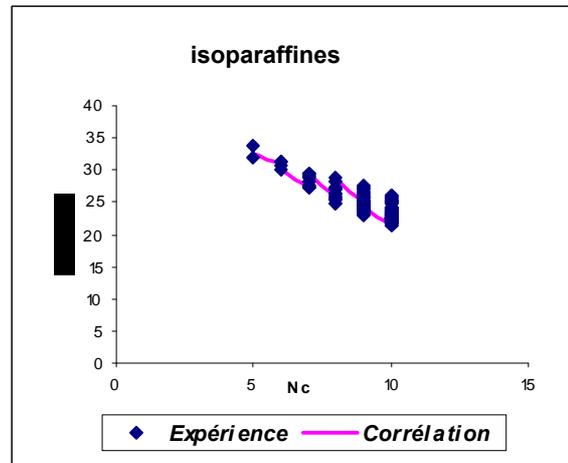
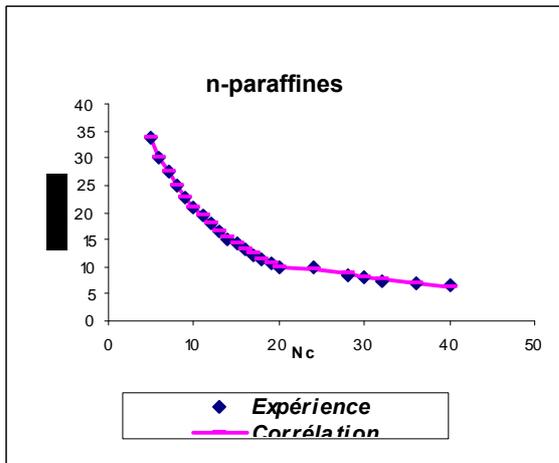
TABLEAU (5) : Les résultats enregistrés dans le cas de la pression critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphènes	aromatiques	AAD AI (%)
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Nb.Points	22	137	35	16	49	47	306
Eq1	7,8	1,45	4,2	7,7	17,2	3,9	5,45
Eq2	7,8	1,52	0,8	0,3	1,7	0,9	1,76
Eq3	2,6	1,3	1,8	0,6	4,3	1,3	1,89
Eq4	5,9	2,02	7,5	13,4	8,8	5,7	5,17
Eq5	12,5	1,19	3,5	6,6	4,7	3,3	3,44
Eq6	7,8	1,45	4,2	7,7	4,5	3,9	3,41
Eq7	7,9	1,29	0,8	0,3	1,4	0,9	1,62
Eq8	2,6	1,3	2,5	0,6	0,9	0,7	1,33
Eq9	5,9	2,05	7,6	13,4	7,9	5,7	5,05
Eq10	12,5	1,19	3,5	6,6	4,3	3,3	3,38
Eq11	0,8	1,46	1,5	0,2	1,3	1,6	1,35
Eq12	7,9	1,3	1,3	0,2	1,1	0,8	1,61
Eq13	0,8	1,31	0,8	0,6	0,7	0,8	1,01
Eq14	1,8	1,33	1,7	0,7	0,6	1,6	1,29
Eq15	0,9	1,11	1,5	1,1	0,6	1,2	1,07
Eq16	0,8	1,32	1,6	0,2	1,3	1,9	1,34
Eq17	0,8	1,33	0,6	0,2	1,1	1	1,06
Eq18	0,8	1,33	0,6	0,6	0,7	0,9	1,01
Eq19	0,9	1,33	1,5	0,8	0,6	1,6	1,21
Eq20	0,7	1,12	1,1	0,9	0,6	1	0,98

1. Sélection des meilleures corrélations de contribution de groupe pour l'estimation de la pression critique :

D'après le tableau (5) nous avons enregistré plus aux moins de faibles écarts, cependant nous avons retenu l'équation 20 qui présente le plus faible écart par rapport à la référence (Base de donnée TRC)

Figure 3 : Comparaison de la meilleure corrélation avec la référence



2. Paramètres de la corrélation choisie :

TABLEAU (6) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupe avec interactions sélectionnées pour la pression critique

n-paraffines		Isoparaffines	
Equation	EQ. 20	Equation	EQ. 20
Paramètres		Paramètres	
a	-6,37188315931936E+00	a	3,06240288276688E+00
b	2,68494447962602E-01	b	1,01189428031542E-02
c	2,51109788606853E-02	c	4,45120622650449E-03
m	2,70521039829285E+00	m	1,26849649750160E+00
d	2,51109788605983E-02	d	4,45121308397003E-03
n	2,70521039828360E+00	n	1,26849637776828E+00
Groupements structuraux		Groupements structuraux	
-CH3-	1,65089933487033E+00	-CH3	1,83134124687285E+01
-CH2-	2,95210822056344E-01	-CH2-	3,56247159485491E+01
		-CH<	4,36387155632376E+01
		>C<	4,73620236223483E+01
Groupements principaux d'interactions		Groupements principaux d'interactions	
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	1,52438155108085E+00
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH}_3$	1,76365249180609E+00
		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-1,27007243316838E+00
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH}_3$	1,76802544586916E+00
		-CH ₃ -CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-}$	-1,73616455336361E+00
		-CH ₂ -CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-}$	2,28485935227495E+00
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	1,45029328028660E+00
		-CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}$	9,11655875580585E-01
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH-}$	1,48922896587925E+00
		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	4,06597696893429E+00
		-CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH-}$	1,48670230149754E+00
		CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-CH-}$	1,80278661423785E+00
		CH ₃ -CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-}$	-2,71235966934245E+00
		-CH ₃ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-}$	-1,20558345571007E+00
		-CH ₂ -CH ₂ - $\underset{ }{\text{C}}\text{-}$	7,23067830882971E-01
-CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	6,50050376625414E-01		
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,12604584564181E-01		
CH ₃ ...CH ₃	2,30094969377654E+00		

		Oléfines
Equation	EQ.20	
Paramètres		
a	-3,32579542911617E+01	
b	1,58961576069987E+00	
c	5,30553696136830E+01	
m	-6,20721601753679E-01	
d	5,30553689696936E+01	
n	-6,20721600623362E-01	
Groupements structuraux		
-CH ₃	-6,92154617251272E-02	
-CH ₂ -	3,91376731466689E+00	
-CH<	6,70290142694026E+00	
=CH ₂	5,91043192844186E+00	
=CH-	-2,77243895431046E+00	
=C<	4,49653650284502E-01	
Groupements principaux d'interactions		
-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -	-1,41718837039475E+00	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	2,99700800580099E-01	
-CH ₂ -CH ₂ CH=	-4,15183285393298E-01	
-CH ₂ -CH=CH ₂	1,91838455865623E+00	
CH ₃ -CH=CH-	1,61510035395775E+00	
-CH ₂ -CH=CH-	9,50001143358735E-01	
CH ₃ -CH ₂ -CH=	2,42648696509592E-01	
CH ₃ -CH-CH ₃	8,01252627953630E-01	
CH ₃ -C(=CH)-	2,82438339944756E+00	
CH ₃ -C(CH ₃)-	7,28595470820638E+00	
CH ₃ -CH-CH	3,96377629620390E-01	
Termes de position		
Cis	1,04459621021453E+01	
Trans	1,12074597656416E+01	

		Alcynes
Equation	EQ.20	
Paramètres		
a	-1,72278052767841E+00	
b	9,88971466596945E-02	
c	5,99671023901249E-03	
m	-2,80703621848347E+01	
d	3,59290776004415E-03	
n	2,33545298735636E+00	
Groupements structuraux		
-CH ₃	2,81117166642397E+00	
-CH ₂ -	1,68656724948613E+00	
≡CH	3,57272473745034E+00	
≡C-	1,81094111063125E+00	
Groupements principaux d'interactions		
-CH ₂ -CH ₂ -C≡	4,57439350657942E+00	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	4,57439350649764E+00	
CH≡C-CH ₂ -	4,57439350651759E+00	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	7,09824719474002E-01	
-C≡C-CH ₂ -	5,60614990485388E+00	
CH ₃ -CH ₂ -C≡	4,60610459908477E+00	
-C≡C-CH ₃	4,60610459908707E+00	

		Naphtènes	
Equation		EQ. 20	
Paramètres			
a		2,11856909434273E+00	
b		6,60464452198988E-02	
c		1,69578370961348E-05	
m		2,49557696374677E+00	
d		1,69578403109919E-05	
n		2,49557690637742E+00	
Groupements structuraux			
-CH ₃		7,79415831441103E+00	
-CH ₂ -		3,93901204933061E+00	
-CH<		6,97895916148658E+00	
>C<		1,39162128230630E+01	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles- Ramifications	CH ₂ r-CHc-CH ₂	8,78646247963582E+00	
	CH ₂ r-CH ₂ r-CHc	6,52735114992210E+00	
	CH ₃ r-CHc-CH ₂	3,58597152498937E+00	
	CH ₃ r-CHc-CHc-	6,25014507458150E+00	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	6,52735114836017E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,00359160333329E+01	
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	8,42342196765431E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	7,29107352219453E+00	
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	9,47143705224928E+00	
	-CH ₂ -CH-CH-	6,25014507499513E+00	
	-CH ₂ -CH ₂ -C-	6,95810692699740E+00	
	-CH ₂ -C-CH ₂ -	1,39162128232729E+01	
	-CH-CH ₂ -CH-	6,40030606838410E+00	
Termes de position			
Cis		-4,57403114040104E+00	
Trans		-5,48378154096630E+00	

		Aromatiques	
Equation		EQ. 20	
Paramètres			
a		3,98743951287253E+00	
b		-2,07887151067981E-01	
c		2,69181523439125E-03	
m		2,15788599380804E+00	
d		2,69181523444859E-03	
n		2,15788599381017E+00	
Groupements structuraux			
-CH ₃		2,86094803702698E+00	
-CH ₂ -		3,32535632763460E+00	
-CH<		2,14000514319203E+00	
>C<		2,88872809804817E+00	
=CH-		1,99153506074979E+00	
=C<		2,70194498893576E+00	
Groupements principaux d'interactions			
Cycles - Ramifications	CH ₂ r-C-CH=	-5,13618528067382E-02	
	CH ₂ r-C=CH-	-1,19590919987778E+00	
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	-8,75792513384689E-02	
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	8,67868156339549E-03	
	CH ₃ -C=CH-	-1,10963006638228E+00	
Cycles	CH-CH=CH-	3,48598930910237E+00	
	CH-CH=C-	5,37165987111559E+00	
	CH=CH-C=	3,25295127639010E+00	
	CH=C-CH=	3,44556167039426E+00	
	C=CH-C =	4,80403745624283E+00	
	C=C-CH=	3,77197086339422E+00	
	-C-C=CH-	2,82340524359876E+00	
	C-C=C-	3,55463712894816E+00	

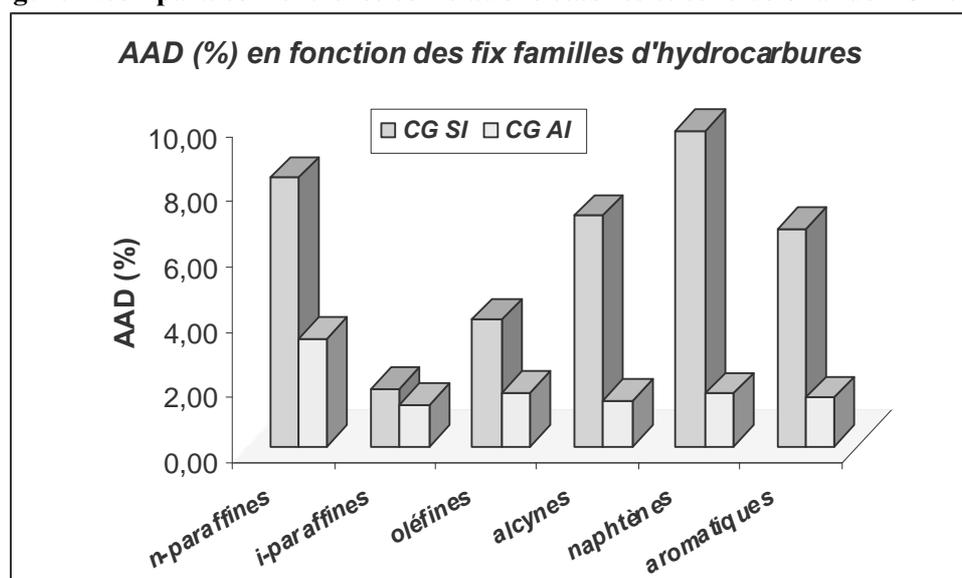
3. Comparaisons entre les corrélations de contribution de groupes avec interactions établies et les corrélations de contribution de groupes sans interactions dernièrement étudiées (Skander-Chitour)

TABLEAU (7): Dans le cas de la pression critique

Famille	n-paraffines		i-paraffines		Oléfines		Alcynes		naphtènes		aromatiques	
Nb.Points	25	22	139	137	52	35	22	16	52	49	65	47
Intervalles	C ₂ -C ₄₀	C ₅ -C ₄₀	C ₄ -C ₁₀	C ₅ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₂₈
Méthode	CG SI	CG AI										
Eq1	-	7,8	-	1,5	-	4,2	-	7,7	-	17,2	-	3,9
Eq2	-	7,8	-	1,5	-	0,8	-	0,3	-	1,7	-	0,9
Eq3	23,5	2,6	1,9	1,3	8,4	1,8	14,5	0,6	16	4,3	9,7	1,3
Eq4	-	5,9	-	2,0	-	7,5	-	13,4	-	8,8	-	5,7
Eq5	19,5	12,5	1,4	1,2	7,5	3,5	14	6,6	16,4	4,7	9,6	3,3
Eq6	-	7,8	-	1,5	-	4,2	-	7,7	-	4,5	-	3,9
Eq7	-	7,9	-	1,3	-	0,8	-	0,3	-	1,4	-	0,9
Eq8	4,9	2,6	1,9	1,3	2,6	2,5	5	0,6	7,9	0,9	5,7	0,7
Eq9	-	5,9	-	2,1	-	7,6	-	13,4	-	7,9	-	5,7
Eq10	17,3	12,5	1,4	1,2	6,9	3,5	13,4	6,6	15,1	4,3	8,7	3,3
Eq11	4,8	0,8	1,9	1,5	3,5	1,5	4,8	0,2	10,5	1,3	6,5	1,6
Eq12	6,3	7,9	1,8	1,3	3,5	1,3	6,5	0,2	9,4	1,1	7	0,8
Eq13	7,3	0,8	1,9	1,3	3,8	0,8	8,9	0,6	11,3	0,7	6,5	0,8
Eq14	4,1	1,8	1,7	1,3	2,3	1,7	4,1	0,7	6,5	0,6	5,2	1,6
Eq15	4,3	0,9	1,9	1,1	2,5	1,5	5,1	1,1	6,9	0,6	5,4	1,2
Eq16	6,6	0,8	1,9	1,3	3,6	1,6	4,3	0,2	8,2	1,3	6,8	1,9
Eq17	6,0	0,8	1,9	1,3	3,1	0,6	3,8	0,2	7,6	1,1	6,5	1,0
Eq18	2,4	0,8	1,7	1,3	2,0	0,6	5,5	0,6	6,3	0,7	5,2	0,9
Eq19	4,1	0,9	1,7	1,3	2,4	1,5	4,2	0,8	6,6	0,6	5,1	1,6
Eq20	4,3	0,7	1,9	1,1	2,5	1,1	5,1	0,9	6,9	0,6	5,4	1,0
AADmoy(%)	8,2	3,3	1,78*	1,3	3,9	1,7	7,1	1,4	9,7	1,6	6,7	1,5
AADtotal(%)	CG SI 4,94						CG AI 1,57					

* Valeurs de la corrélation de Skander recalculée.

Figure 4: comparaison entre les corrélations établies et celle de Skander-Chitour



Les résultats du tableau (7) et de la figure (4) démontrent bien la différence entre les deux méthodes, les contributions de groupes avec interactions et celles sans interactions qui sont très élevées, nous remarquons que pour les isoparaffines les écarts sont les plus faibles par rapport aux autres familles, la nouvelle méthode présente une fiabilité pour le calcul des paramètres critiques de la pression critique.

4. Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations de contribution de groupe recommandées dans la littérature

L'équation sélectionnée (équation 20) est comparée à d'autres corrélations recommandées dans la littérature. Notre corrélation présente une moyenne d'erreurs très faibles de l'ordre de 0,97% comparées aux trois autres corrélations de comparaison Lydersen une erreur moyenne de 8,01% qui est très proche de celle de Joback qui donne une erreur moyenne de 8,29 % et celle de Skander-Chitour donne une erreur de 5,09 %

Nous remarquons que la corrélation proposée s'avère beaucoup plus fiable pour les n-paraffines et les naphthènes qui présentent de faibles écarts par rapport aux familles d'hydrocarbures étudiées.

TABLEAU (8) : Comparaison entre la corrélation établie et celles de la littératures

		n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	alcynes	Naphtènes	Aromatiques
		AAD (%)					
P _c (k)	Corrélation proposée Fersadou-Terfaia Pr. Chitour	0,7	1,12	1,1	0,9	0,6	1
	Lydersen (1955)	5,31	5,58	5,42	7,34	16,79	9,38
	Joback (1982)	8,64	6,57	2,12	2,39	16,94	10,73
	Chitour-Skander (2003)	7,2	1,9	3,7	7,1	11,3	6,5

C. Volume critique

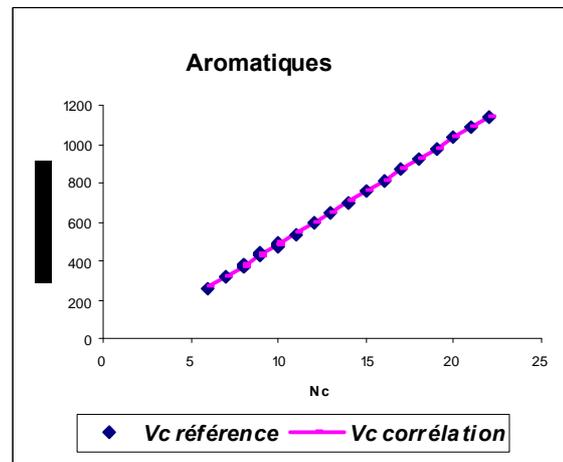
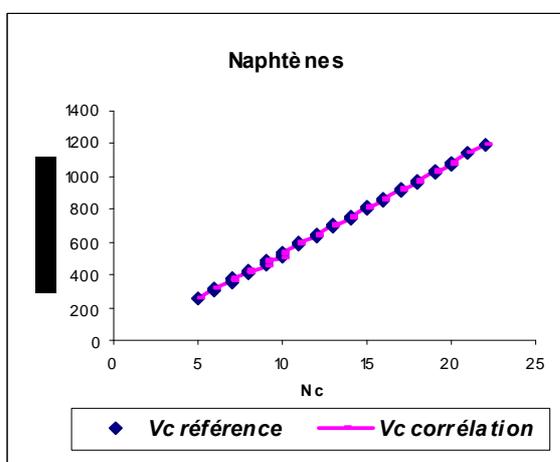
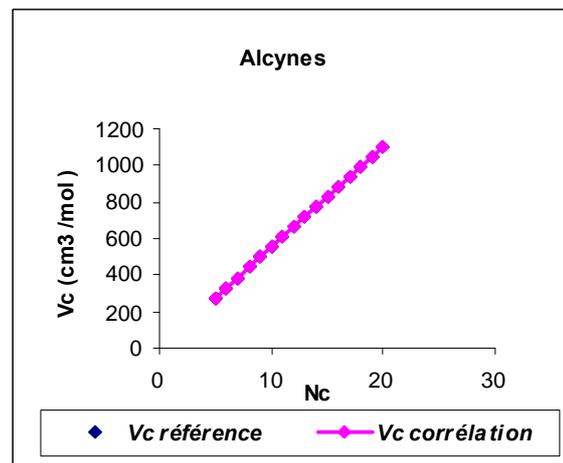
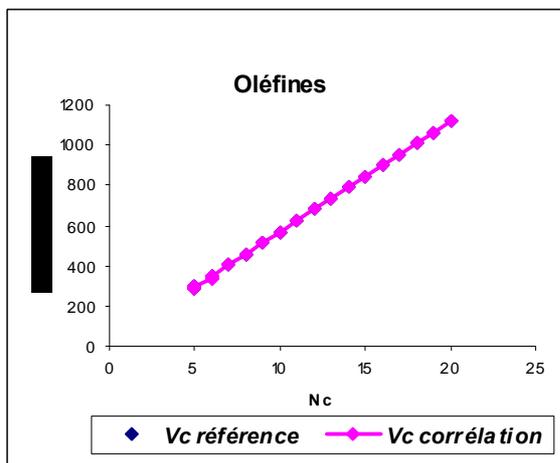
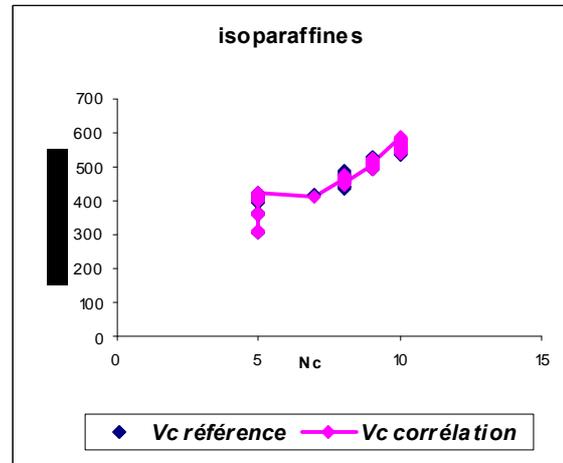
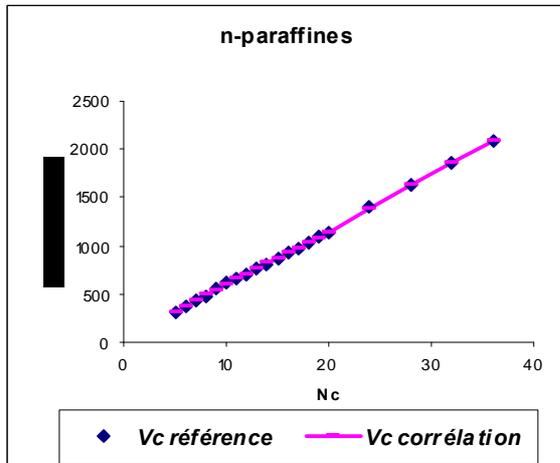
TABLEAU (9) : Les résultats enregistrés dans le cas du volume critique

Famille	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	alcynes	naphtènes	aromatiques	AAD AI (%)
Intervalle	C ₅ -C ₄₀	C ₅ -C ₁₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	
Nb.Points	22	137	35	16	49	47	306
Eq1	1,13	0,76	0,01	0,00	0,55	0,34	0,56
Eq2	0,88	0,79	0,28	28,42	4,82	0,35	2,76
Eq3	0,90	0,76	0,01	0,00	0,30	0,34	0,51
Eq4	1,10	0,77	0,20	0,17	7,50	0,43	1,72
Eq5	3,15	1,12	1,54	3,60	11,09	1,77	3,14
Eq6	1,13	0,76	0,01	0,00	0,32	0,35	0,53
Eq7	0,88	0,76	0,65	17,74	0,58	0,54	1,58
Eq8	0,90	0,80	0,01	0,00	0,30	0,34	0,52
Eq9	1,10	0,77	0,20	0,17	0,36	0,44	0,58
Eq10	3,15	1,12	1,54	3,60	2,06	1,84	1,70
Eq11	0,88	0,76	0,01	0,00	0,41	0,38	0,53
Eq12	0,93	0,73	0,04	0,03	0,22	0,74	0,55
Eq13	0,87	0,77	0,02	0,01	0,23	0,37	0,50
Eq14	1,10	0,78	0,20	0,08	0,36	0,48	0,59
Eq15	1,10	1,13	0,40	1,81	0,26	0,82	0,89
Eq16	0,91	0,77	0,01	0,00	0,31	0,37	0,52
Eq17	0,92	0,80	0,13	0,17	0,22	0,51	0,56
Eq18	0,88	0,79	0,66	0,00	0,29	0,35	0,59
Eq19	1,13	0,78	0,21	0,34	0,36	0,47	0,60
Eq20	1,10	1,09	0,08	1,79	0,62	0,86	0,90

1. Sélection d'une corrélation pour l'estimation du volume critique

Les résultats du tableau (9) montrent qu'en général les écarts enregistrés par les différentes équations sont satisfaisants, à l'exception de l'équation 13 pour laquelle l'écart enregistré est le plus faible par rapport à la base de donnée fournie par la banque TRC, par conséquent c'est l'équation 13 que nous avons retenu.

Figure 5 : Comparaison de la meilleure corrélation avec la référence



2. Paramètres de la corrélation choisie

TABLEAU (10) : Paramètres de la corrélation de contribution de groupe avec interactions sélectionnées pour la volume critique

		n-paraffines				Isoparaffines	
Equation		EQ. 13		Equation		EQ. 13	
		Paramètres				Paramètres	
P		5,96775154137282E-01		P		-8,43742574664116E-01	
a		-2,70366948371060E-02		a		1,69411484553427E+01	
b		3,54113606685139E-04		b		1,97809062750626E-02	
c		5,40691645544157E-02		c		5,79967644957174E+00	
m		-2,19087717610858E-01		m		2,99115233003521E-01	
		Groupements structuraux				Groupements structuraux	
	CH3-	2,62116597421772E-01			-CH3	2,54332546530139E+02	
	-CH2-	-5,59964035899774E-02			-CH2-	6,96651659778264E+02	
					-CH<	1,00933753894431E+03	
					>C<	1,34571957494045E+03	
		Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions	
	CH3-CH2-CH2-	2,62116597414823E-01			CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH2-	1,61741453516275E+01	
	-CH2-CH2-CH2-	2,54259435082961E-01			CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH3	3,37699242453075E+01	
	CH3...CH3	-4,75951757595577E-01			CH3-CH2-CH2-	-1,79514841597664E+01	
					CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH3	1,81879623927133E+01	
					CH3-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -	-1,78976610352074E+01	
					-CH2-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -	1,50521243058700E+01	
					CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH2-	1,38080283815009E+01	
					-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH2-	-6,01853679053549E+00	
					CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH-	7,63215318774298E+00	
					-CH2-CH2-CH2-	2,78274468749873E+01	
					-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH-	-8,48468668312201E-01	
					CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH-	7,71382791049578E+00	
					CH3-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -	-5,47926596060067E+01	
					-CH3- $\underset{ }{\text{C}}$ - $\underset{ }{\text{C}}$ -	-2,85336236625297E+01	
					-CH2-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -	-3,60801264045039E+00	
					-CH2- $\underset{ }{\text{C}}$ -CH2-	2,30939391752167E+00	

		Oléfines				Alcynes	
Equation		EQ.13		Equation		EQ.13	
Paramètres				Paramètres			
P		-9,06928602909036E-01		p		4,31804785780739E-01	
a		2,01309955143689E+01		a		1,73570662875303E-02	
b		4,00554348008059E-01		b		-2,43666337369480E-04	
c		1,47501285691884E+00		c		1,19165147000695E-01	
m		8,42368285825696E-01		m		-5,90742290039236E-01	
Groupements structuraux				Groupements structuraux			
-CH ₃		3,94382517559969E+01		-CH ₃		1,10165358399680E+00	
-CH ₂ †		2,11426104483795E+01		-CH ₂ -		4,20472648123305E-01	
-CH<		4,41387798200084E+00		≡CH		5,84132524528794E-01	
=CH ₂		-5,57367798576556E+00		≡C-		1,01922118739723E-01	
=CH-		7,37307814441700E+01					
=C<		4,99132866705370E+01					
Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions			
-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -		9,28959491788213E+00		-CH ₂ -CH ₂ -C≡		5,84132524533145E-01	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -		5,34327301322219E+00		CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -		-4,15732717601216E-01	
-CH ₂ -CH ₂ CH=		8,93139050147950E+00		CH≡C-CH ₂ -		-4,15732717607398E-01	
-CH ₂ -CH=CH ₂		-2,13505509699352E+01		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		-2,53315524091495E-03	
CH ₃ - $\overset{ }{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-$		-2,54154708997804E+01		-C≡C-CH ₂ -		-1,54222263411325E-01	
-CH ₂ - $\overset{ }{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-$		-2,29299805382859E+01		CH ₃ -CH ₂ -C≡		-1,54222263411333E-01	
CH ₃ -CH ₂ -CH=		5,89457580783196E+00		-C≡C-CH ₃		-1,54222263411353E-01	
CH ₃ - $\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$		-1,56668108448755E+00					
CH ₃ -C=CH-		-2,87278368450765E+01					
CH ₃ -C-CH ₃		-4,32780258077067E+01					
CH ₃ - $\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{}$		-4,32779173369015E+00					
CH ₃ - $\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-$		-2,58230836970440E+00					
Termes de position							
Cis		-6,35842587048441E+01					
Trans		-6,34736897071879E+01					

		Naphtènes				Aromatiques	
Equation		EQ. 13		Equation		EQ. 13	
		Paramètres				Paramètres	
P		-1,81178682328053E+00		a		-0,89434685	
a		-1,04114195141609E+04		b		18,624583	
b		4,81558265527951E+02		c		1,8670641	
c		3,05341197629875E+00		m		3,0753031	
m		2,04846456706905E+00				0,77068858	
		Groupements structuraux				Groupements structuraux	
	-CH ₃	7,14486836700110E+00			-CH3	5,02599353	
	-CH ₂ -	4,10413052656439E+00			-CH2-	9,02121951	
	-CH<	7,25671094786043E+00			-CH<	13,3619086	
	>C<	1,01958709241520E+01			>C<	17,8292611	
					=CH-	2,92565633	
					=C<	4,11697037	
		Groupements principaux d'interactions				Groupements principaux d'interactions	
Cycles- Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂			Cycles - Ramifications			
	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	2,99240110240205E+00			CH _{2r} -C -CH=	-0,40952089	
	CH _{2r} -CHc-CH ₂	3,60252122177514E+00			CH _{2r} -C =CH-	0,7114399	
	CH _{2r} -CH _{2r} -CHc	8,20066478816084E+00					
	CH _{3r} -CHc-CH ₂	5,44541807993093E+00					
	CH _{3r} -CHc-CHc						

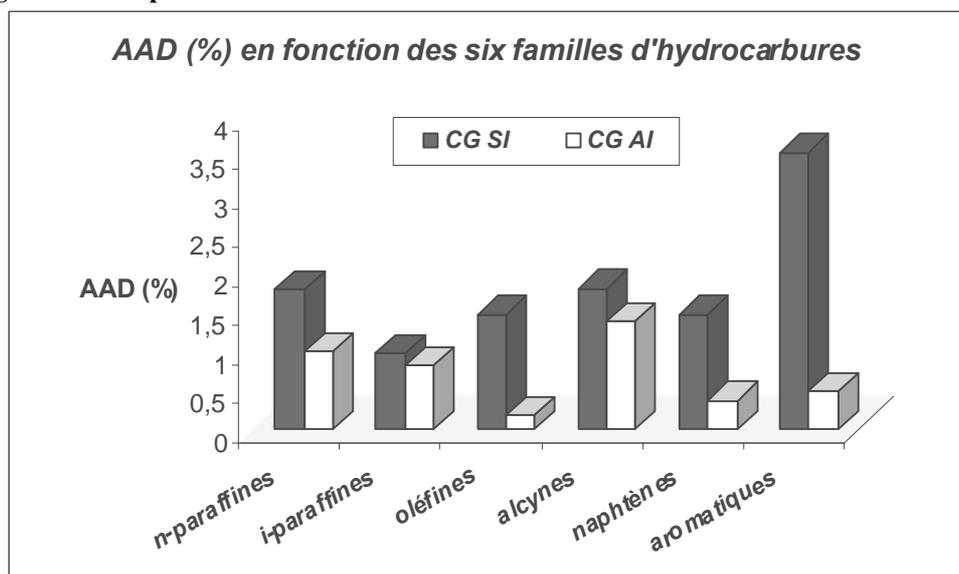
Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	5,09793546409498E+00	Ramifications	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	1,38833996
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	1,01958709804063E+01		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	0,10208128
Cycles	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	6,07214401168155E+00	Cycles	CH-CH=CH-	3,69193676
	-CH ₂ -CH ₂ -CH-			CH-CH=C _↑	6,22123821
Cycles	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	4,33091855846816E+00	CH=CH-C _↑	2,56072044	
	-CH ₂ -CH-CH-	7,03450809256714E+00	CH=C _r CH=	5,72090799	
	-CH ₂ -CH ₂ -C _↑ -	3,73459393219567E+00	C=CH-C _↑ =	4,79599079	
	-CH ₂ -C _↑ -CH ₂ -	3,97763098	C=C-CH=	8,52261859	
	-CH-C _↑ -CH-		-C _↑ -C _↑ =CH-	3,97763098	
			e _↑ -C _↑ -C _↑	6,87828053	
Termes de position					
Cis		-1,29885066128656E+00			
Trans		-1,29885066129892E+00			

3. Comparaisons entre les corrélations de contribution de groupes avec interactions établies et les corrélations de contribution de groupes sans interactions dernièrement étudiées (Skander-Chitour)

Famille	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		alcynes		naphtènes		aromatiques	
Nb.Points	25	22	139	137	52	35	22	16	52	49	65	47
Intervalles	C ₂ -C ₄₀	C ₅ -C ₄₀	C ₄ -C ₁₀	C ₅ -C ₁₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₂ -C ₂₀	C ₅ -C ₂₀	C ₃ -C ₂₂	C ₅ -C ₂₂	C ₆ -C ₂₈	C ₆ -C ₂₈
Méthode	CG SI	CG AI										
Eq1	1,6	1,13	0,9	0,76	1,7	0,01	2,6	0	1,8	0,55	3	0,34
Eq2	-	0,88	-	0,79	-	0,28	-	28,42	-	4,82	-	0,35
Eq3	1,7	0,9	0,9	0,76	1,1	0,01	1	0	1,5	0,3	3,1	0,34
Eq4	-	1,1	-	0,77	-	0,2	-	0,17	-	7,5	-	0,43
Eq5	-	3,15	-	1,12	-	1,54	-	3,6	-	11,09	-	1,77
Eq6	1,7	1,13	0,9	0,76	1,8	0,01	2,8	0	1,8	0,32	3	0,35
Eq7	1,9	0,88	0,9	0,76	1,8	0,65	3	17,74	1,8	0,58	3	0,54
Eq8	1,5	0,9	0,9	0,8	1,1	0,01	0,8	0	1,6	0,3	3	0,34
Eq9	3,1	1,1	1	0,77	2	0,2	1,2	0,17	1,3	0,36	4,4	0,44
Eq10	-	3,15	-	1,12	-	1,54	-	3,6	-	2,06	-	1,84
Eq11	1,5	0,88	0,9	0,76	1,1	0,01	0,8	0	1,6	0,41	3	0,38
Eq12	1,5	0,93	0,8	0,73	1,5	0,04	1,8	0,03	0,7	0,22	3,2	0,74
Eq13	1,4	0,87	0,8	0,77	1,2	0,02	1,3	0,01	1	0,23	3,1	0,37
Eq14	3,1	1,1	1	0,78	2	0,2	1,2	0,08	1,3	0,36	4,3	0,48
Eq15	1,4	1,1	1,3	1,13	1,1	0,4	3,8	1,81	1,8	0,26	4,7	0,82
Eq16	1,5	0,91	0,9	0,77	1,1	0,01	0,9	0	1,6	0,31	3	0,37
Eq17	0,8	0,92	1	0,8	1,7	0,13	1,4	0,17	1,4	0,22	3,4	0,51
Eq18	1,4	0,88	0,8	0,79	1,2	0,66	1,3	0	1	0,29	3,1	0,35
Eq19	3,1	1,13	1	0,78	1,9	0,21	1,2	0,34	1,3	0,36	4,4	0,47
Eq20	1,4	1,1	1,3	1,09	1	0,08	3,7	1,79	1,8	0,62	4,7	0,86
AADmoy(%)	1,79	0,99	0,96	0,81	1,46	0,17	1,8	1,38	1,46	0,36	3,53	0,48
AAD _{total} (%)	CG SI 1,69						CG AI 0,65					

TABLEAU (12): Dans le cas de la volume critique

Figure 6 : comparaison entre les corrélations établies et celle de Skander-Chitour



De l'histogramme de la figure (6) et du tableau (12), notre corrélation s'avère très performante exceptionnellement pour la famille des oléfines, pour lesquelles on enregistre de très faibles écarts, de même que pour les cinq autres familles d'hydrocarbures qui ont fourni de meilleurs écarts comparés à la dernière corrélation élaborée concernant les contributions de groupes sans interactions. Notre corrélation semble être fiable pour le calcul des paramètres critiques pour la prédiction du volume critique.

4. Comparaison de la corrélation établie avec des corrélations de contribution de groupe recommandées dans la littérature

Comparé aux corrélations de la littérature, la corrélation proposée (équation 13) présente une erreur moyenne de 0,5 % alors que celle de Lydersen donne une erreur moyenne de 2,53 % et celle de Joback 3,69 %, Chitour-Skander 1,65 %

Ce qui nous mène à confirmer que la corrélation proposée est la plus adaptée pour l'estimation du volume critique.

TABLEAU (11) : Comparaison entre les corrélations établies et celles de la littérature

		n-paraffines	Isoparaffines	Oléfines	alcynes	Naphtènes	Aromatiques
		AAD (%)					
V _c (K)	Corrélation proposée	0,87	0,77	0,02	0,01	0,23	0,37
	Lydersen (1955)	5,78	2,74	0,51	0,04	4,34	0,88
	Joback (1982)	6,00	2,84	3,26	1,03	6,96	2,90
	Chitour-Skander (2003)	1,6	0,9	1,7	2,6	1,8	3,0

V. 2. Calcul des propriétés critiques des mélanges de corps purs

L'une des applications des corrélations établies dans le cas des hydrocarbures purs est leur application au calcul des propriétés critiques moyennes des mélanges simples dont la composition est parfaitement connue. Dans ce qui suit, nous avons appliqué les nouvelles corrélations établies à quelques mélanges (binaires et ternaires) en admettant l'hypothèse d'additivité.

Nous avons considéré une quarantaine de mélanges d'hydrocarbures binaires et ternaires. Ces mélanges représentent une combinaison d'hydrocarbures lourds et légers et appartiennent soit à la même famille, soit à des familles différentes.

Pour calculer la température, pression et volume critiques des mélanges de composition connue, nous avons appliqué la règle d'additivité qui consiste à pondérer en pourcentages molaires ces trois propriétés critiques des différents constituants, soit :

$$\theta = \sum x_i \theta_i$$

Avec : θ : température, pression ou volume critique du mélange

θ_i : température, pression ou volume critique du constituant « i » obtenu par la corrélation établie

x_i : fraction molaire dans le mélange.

En utilisant la règle de mélange précédente, nous avons calculé les valeurs des propriétés critiques pour les quarante mélanges étudiés à partir des valeurs données par la référence et celles obtenues par les corrélations établies. Nous avons ainsi comparé les résultats de nos nouvelles corrélations à ceux de la référence ainsi qu'à d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

A. Mélanges binaires

TABLEAU (12) : Liste des mélanges binaires étudiés

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

Les résultats obtenus lors du calcul de ces trois propriétés des 20 mélanges binaires sont reportés dans les tableaux suivants :

TABLEAU (13) : Résultats concernant la température critique

mélange	Composition		Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation Lydersen	% AAD	
	% molaire					Corrélation proposée	Corrélation Lydersen
N°	% mol 1	% mol2					
M1	44	56	527,18	526,93	527,62	0,05	0,08
M2	45	55	576,98	577,40	578,14	0,07	0,20
M3	46	54	532,34	533,11	533,36	0,14	0,19
M4	55	45	558,263	559,55	558,65	0,23	0,07
M5	45	55	535,923	536,46	536,14	0,10	0,04
M6	48	52	684,333	684,32	678,00	0,001	0,93
M7	36	64	573,60	573,37	572,40	0,04	0,21
M8	44	56	560,71	560,02	560,34	0,12	0,07
M9	44	56	583,36	582,84	584,20	0,09	0,14
M10	62	38	575,51	575,06	576,63	0,08	0,19
M11	55	45	596,95	596,18	597,36	0,13	0,07
M12	56	44	543,73	543,19	543,67	0,10	0,01
M13	68	32	532,79	532,68	508,28	0,02	4,60
M14	17	83	534,72	534,42	535,04	0,06	0,06
M15	71	29	518,00	517,82	518,60	0,03	0,12
M16	38	62	577,57	577,55	575,55	0,004	0,35
M17	35	65	590,15	589,25	588,53	0,15	0,28
M18	17	83	586,76	670,10	588,88	14,20	0,36
M19	80	20	560,43	561,62	560,43	0,21	0,0003
M20	65	35	552,10	551,56	551,97	0,10	0,02
% AAD Moyennes						0,8	0,4

TABLEAU (14) : Résultats concernant la pression critique

mélange	Composition		Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation Lydersen	% AAD	
	% molaire					Corrélation proposée	Corrélation Lydersen
N°	% mol 1	% mol2					
M1	44	56	28,46	28,47	28,06	0,03	1,43
M2	45	55	45,02	45,01	45,17	0,03	0,33
M3	46	54	35,85	36,15	35,48	0,84	1,03
M4	55	45	45,27	45,36	45,05	0,20	0,47
M5	45	55	39,93	39,82	39,70	0,26	0,56
M6	48	52	15,81	15,86	16,50	0,29	4,34
M7	36	64	24,73	24,71	24,57	0,07	0,63
M8	44	56	32,06	32,11	31,99	0,15	0,24
M9	44	56	32,23	32,54	31,99	0,97	0,74
M10	62	38	33,80	34,18	33,60	1,11	0,58
M11	55	45	35,45	35,81	35,46	1,00	0,01
M12	56	44	32,69	32,76	32,60	0,22	0,29
M13	68	32	28,00	28,04	27,67	0,16	1,16
M14	17	83	27,83	27,82	27,41	0,03	1,51
M15	71	29	29,23	29,27	28,85	0,10	1,33
M16	38	62	24,45	24,52	24,54	0,27	0,35
M17	35	65	23,28	23,27	23,10	0,05	0,76
M18	17	83	42,40	42,55	42,71	0,34	0,72
M19	80	20	47,33	47,23	47,20	0,21	0,31
M20	65	35	30,08	30,10	29,85	0,07	0,75
% AAD Moyennes						0,3	1,0

TABLEAU (15) : Résultats du volume critique

mélange	Composition		Valeur de référence (add) cm3/mole	Corrélation proposée cm3/mole	Corrélation proposée par Lydersen	% AAD	
	% molaire					Corrélation proposée	Lydersen
N°	% mol 1	% mol2					
M1	44	56	401,58	405,58	400,80	1,10	0,19
M2	45	55	290,35	292,73	291,70	0,82	0,46
M3	46	54	336,52	339,64	337,60	0,92	0,32
M4	55	45	281,05	283,91	283,60	1,02	0,91
M5	45	55	308,95	311,68	310,60	0,88	0,53
M6	48	52	783,6	790,82	783,60	0,92	0,00
M7	36	64	584,30	589,38	583,40	0,87	0,15
M8	44	56	393,70	395,83	392,00	0,54	0,44
M9	44	56	397,06	398,11	394,76	0,26	0,58
M10	62	38	372,50	372,07	370,62	0,11	0,50
M11	55	45	371,30	370,27	368,75	0,28	0,69
M12	56	44	368,90	369,80	367,76	0,24	0,30
M13	68	32	429,20	427,70	422,8	0,35	1,49
M14	17	83	416,81	421,36	415,65	1,08	0,28
M15	71	29	386,36	389,85	386,00	0,90	0,10
M16	38	62	537,20	541,01	537,2	0,71	0,00
M17	35	65	535,10	519,74	513	2,87	4,13
M18	17	83	306,31	308,61	306,82	0,75	0,17
M19	80	20	268,80	271,50	271,6	1,0	1,04
M20	65	35	406,00	409,10	404,35	0,77	0,40
% AAD Moyennes						0,8	0,6

B. Mélanges ternaires

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

TABLEAU (16) : composition des mélanges ternaires

Mélange			
N°	Composé 1	Composé 2	Composé 3
M1	Hexane	Heptane	Nonane
M2	Hexane	Tridécane	Tetradécane
M3	Cyclohexane	Benzène	Hexane
M4	Cycloheptane	Toluène	Heptane
M5	Heptane	Benzène	Toluène
M6	Heptane	Cyclohexane	cyclopentane
M7	Tetradécane	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 propriétés critiques des 20 mélanges ternaires sont reportés dans les tableaux suivants :

Mél	Composition			Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation Lydersen	% AAD	
	% molaire						Corrélation proposée	Corrélation Lydersen
N°	%mol 1	%mol 2	%mol 3					
M1	27	32	41	463,90	461,72	455,25	0,468	1,864
M2	17	43	40	667,55	674,80	667,55	1,086	0
M3	34	34	32	311,18	314,10	312,88	0,936	0,546
M4	27	39	34	367,58	370,10	366,56	0,685	0,276
M5	31	31	38	332,55	335,70	333,05	0,941	0,149
M6	32	30	38	368,70	371,21	368,08	0,685	0,164
M7	37	43	20	645,25	652,40	645,65	1,107	0,061
M8	20	36	44	330,12	330,60	329,40	0,145	0,218
M9	15	60	25	452,00	453,18	450,65	0,260	0,298
M10	19	62	19	351,01	350,32	349,34	0,195	0,475
M11	26	52	22	584,87	590,80	584,50	1,013	0,062
M12	48	24	28	508,84	514,05	510,16	1,024	0,259
M13	15	49	36	502,20	490,82	484,61	2,265	3,502
M14	44	27	29	464,44	454,45	449,44	2,150	3,229
M15	40	28	32	423,24	414,78	410,48	1,998	3,014
M16	37	29	34	449,68	440,54	436,08	2,032	3,024
M17	24	58	18	451,52	453,80	450,36	0,505	0,256
M18	19	16	65	435,83	436,60	434,20	0,174	0,373
M19	29	28	43	322,70	325,32	323,56	0,816	0,269
M20	23	23	54	330,97	332,10	330,58	0,338	0,117
% AAD Moyen							0,94	0,91

TABLEAU (17) : Résultats concernant le volume critique

TABLEAU (18) : Résultats concernant la température critique (°K)

mél	Composition			Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation Lydersen	% AAD	
	% molaire						Corrélation proposée	Corrélation Lydersen
N°	% mol 1	% mol 2	% mol 3					
M1	27	32	41	553,75	553,55	518,97	0,035	6,347
M2	17	43	40	640,15	640,03	635,66	0,017	0,700
M3	34	34	32	541,72	542,58	542,29	0,159	0,104
M4	27	39	34	569,00	568,53	569,90	0,081	0,159
M5	31	31	38	566,64	566,77	567,61	0,023	0,171
M6	32	30	38	556,38	556,38	556,55	0,001	0,031
M7	37	43	20	644,83	645,03	640,61	0,032	0,654
M8	20	36	44	597,05	596,88	598,51	0,028	0,245
M9	15	60	25	623,60	623,33	622,83	0,041	0,121
M10	19	62	19	598,20	597,82	598,82	0,061	0,105
M11	26	52	22	603,54	603,37	600,63	0,028	0,482
M12	48	24	28	614,63	615,25	611,94	0,100	0,437
M13	15	49	36	589,70	589,37	588,30	0,057	0,238
M14	44	27	29	587,17	587,35	586,23	0,030	0,159
M15	40	28	32	593,86	594,11	593,64	0,041	0,036
M16	37	29	34	610,02	609,73	610,33	0,046	0,051
M17	24	58	18	600,60	600,00	599,20	0,097	0,230
M18	19	16	65	618,14	617,93	618,05	0,034	0,013
M19	29	28	43	546,96	547,16	547,94	0,037	0,179
M20	23	23	54	574,40	574,11	574,54	0,049	0,026
% AAD Moyen							0,05	0,5

TABLEAU (19) : Résultats concernant la pression critique

mél	Composition			Valeur de référence	Corrélation proposée	Corrélation Lydersen	% AAD	
	% molaire						Corrélation proposée	Corrélation Lydersen
N°	%mol 1	%mol 2	%mol 3					
M1	27	32	41	26,23	26,25	25,91	0,066	1,24
M2	17	43	40	19,33	19,35	19,63	0,103	1,55
M3	34	34	32	40,14	40,24	39,86	0,262	0,68
M4	27	39	34	34,69	34,79	34,72	0,299	0,11
M5	31	31	38	39,27	39,27	39,25	0,002	0,03
M6	32	30	38	34,16	34,34	33,96	0,527	0,59
M7	37	43	20	21,83	21,94	22,10	0,513	1,27
M8	20	36	44	40,44	40,72	40,52	0,699	0,20
M9	15	60	25	33,11	33,41	33,17	0,924	0,19
M10	19	62	19	38,26	38,58	38,21	0,850	0,13
M11	26	52	22	22,32	22,32	22,40	0,019	0,35
M12	48	24	28	31,41	31,46	31,55	0,162	0,44
M13	15	49	36	26,89	26,90	26,81	0,048	0,28
M14	44	27	29	30,30	30,45	30,19	0,492	0,38
M15	40	28	32	35,25	35,24	35,31	0,032	0,15
M16	37	29	34	31,94	32,18	31,98	0,775	0,12
M17	24	58	18	31,48	31,57	31,75	0,288	0,84
M18	19	16	65	33,09	33,54	33,07	1,372	0,05
M19	29	28	43	38,65	38,66	38,58	0,032	0,20
M20	23	23	54	39,45	39,50	39,59	0,105	0,34
% AAD Moyen							0,4	0,5

Dans le tableau suivant, nous avons reporté les déviations moyennes enregistrées par rapport à la référence par nos corrélations et les corrélations de Lydersen.

TABLEAU (20) : récapitulatif des déviations moyennes absolues des mélanges

	Température critique	
	AAD% corrélation proposée	AAD% Lydersen
Mélanges binaires	0.8	0.4
Mélanges ternaires	0.05	0.5
	Pression critique	
Mélanges binaires	0.3	1.0
Mélanges ternaires	0.4	0.5
	Volume critique	
Mélanges binaires	0.8	0.6
Mélanges ternaires	0.9	0.9

Les résultats des tableaux précédents montrent que les deux méthodes sont pratiquement équivalentes en termes d'écart moyen lorsqu'elles sont appliquées au calcul des propriétés critiques des mélanges simples. Nous remarquons toutefois une faible déviation dans le cas des mélanges ternaires lors du calcul de leurs températures critiques par l'équation proposée. D'une manière générale, nous pouvons dire que les deux méthodes de calcul, celle établie et celle de Lydersen donnent de faibles écarts par rapport à la référence.

V. 3. Calcul des propriétés critiques des fractions pétrolières

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les corrélations établies aux fractions pétrolières en adoptant la démarche suivante :

✚ Cas des fractions légères :

Connaissant leur composition qualitative et quantitative, nous avons utilisé la règle d'additivité suivante :

$$\theta = \sum x_i \theta_i$$

Avec : θ_i la propriété (température, pression ou volume critique) du constituant « i »
 x_i fraction molaire du constituant i dans la fraction

✚ Cas des fractions moyennes et lourdes :

Nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants en utilisant les deux méthodes suivantes :

a. Méthode « 1 » : En se basant sur la masse molaire de la fraction pétrolière.

Nous assimilons la fraction pétrolière à un mélange de trois composés : une paraffine, un aromatique et une naphène, ayant la même masse molaire que la fraction pétrolière. Connaissant les compositions des trois familles correspondantes dans la fraction pétrolière, nous pouvons utiliser la règle d'additivité suivante :

$$\theta_{FP} = x_P \theta_P + x_N \theta_N + x_A \theta_A$$

b. Méthode « 2 » : En se basant sur la température moyenne d'ébullition de la fraction pétrolière.

En assimilant la fraction pétrolière à un mélange de trois composés : une paraffine, une naphène et un aromatique ayant la même température d'ébullition que la fraction pétrolière et en appliquant la règle d'additivité nous obtenons les valeurs des propriétés correspondantes à nos fractions pétrolières.

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

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

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

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

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

Avec : $m = MM (n - 1.4750)$

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

Les caractéristiques des fractions pétrolières dont nous avons calculé les propriétés critiques sont enregistrées dans le tableau suivant :

TABLEAU (21) : caractéristiques des fractions pétrolières étudiées

N° Fraction	Domaine	t_{mav} (K)	MM (g/mol)	d_{20}^4	SpGr	n_D^{20}	C/H
Fraction 1	[C ₄ -80°C]	-	-	-	-	-	-
Fraction 2	[5-10]	-	81.00	-	-	-	-
Fraction 3	[155-160]	430,5	128.23	0.7651	0.7696	1,4361	5,97
Fraction 4	[180-185]	455,5	143.94	0.7794	0.7837	1,4448	6,04
Fraction 5	[260-270]	538	196.69	0.8229	0.8271	1,4682	6,30
Fraction 6	[320-330]	598	237.57	0.8657	0.8698	1,4918	6,59
Fraction 7	[375-380]	650,5	279.31	0.8884	0.8925	1,5035	6,62

V. 3. 1. Fractions légères

❖ Première fraction :

Pour les fractions légères, nous disposons de la composition d'une coupe : C₄-80°C (avec des traces de butane qui n'interviennent que d'une façon marginale) en constituants individuels et en pourcentages molaires, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU (22) : La composition détaillée de la fraction C₄-80°C

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

Sur la base de ces compositions molaires, nous avons calculé au moyen des corrélations établies les propriétés critiques de cette fraction. Les résultats sont enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (23) : Résultats obtenus pour la fraction 1

Fraction n°1	V _c	T _c	P _c
Valeur de référence	338,4	489,6	32,65
Valeurs calculées par les corrélations établies	339,7	489,4	32,64
AAD%	0,4	0,04	0,01

❖ Deuxième fraction :

En adoptant la même démarche que précédemment, nous avons calculé la température, pression et volume critique de la fraction légère ayant la composition portée dans le tableau suivant :

TABLEAU (24) : Composition de la fraction 2

N°	Noms des constituants	% Molaire
1	Butane	1,97
2	Pentane	27,94
3	Hexane	22,98
4	Heptane	0,09
5	Isopentane	11,42
6	2,2 diméthyl-butane	0,44
7	2,3 diméthyl-butane	2,49
8	2 méthyl-butane	13,53
9	3 méthyl-pentane	6,64
10	2,4 diméthyl-pentane	0,36
11	2,2,3 triméthyl-butane	0,05
12	2 méthyl-hexane	0,39
13	3 méthyl-hexane	0,24
14	Méthyl-cyclopentane	4,46
15	Cyclohexane	2,28
16	1,1 diméthyl-cyclopentane	0,09
17	1 trans 3 diméthyl cyclopentane	0,07
18	1-cis-3 diméthyl-cyclopentane	0,06
19	1-trans-2 diméthyl-cyclopentane	0,09
20	Méthyl-cyclohexane	0,09
21	Benzène	4,32
	Total	100.00

En appliquant les corrélations établies précédemment au calcul des propriétés de cette deuxième corrélation, nous avons obtenu les résultats enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (25) : Résultats obtenus pour la fraction 2

Fraction n°2	V _c	T _c	P _c
Valeurs de référence	327,3	485,0	33,5
Valeurs calculées par les corrélations établies	328,6	485,5	33,3
AAD%	0,4	0,1	0,4

Les résultats de calcul des propriétés critiques des deux fractions légères étudiées montrent que nos équations sont très proches de la référence pour les trois propriétés. Ce résultat était prévisible étant donnée que les propriétés des fractions ont été calculées à partir d'une composition détaillée et que les corrélations établies dans le cas des hydrocarbures purs sont très performantes.

V. 3. 2. Fractions moyennes

Dans le cas des fractions moyennes, nous avons calculé les propriétés critiques en assimilant la fraction à une paraffine, une naphène et un aromatique ayant la même masse moléculaire que la fraction pétrolière (*méthode 1*) et de même température d'ébullition que la fraction (*méthode 2*).

❖ **Troisième fraction : [155-160]% MM= 128.23 g/mol**

a. *Méthode 1 : en se basant sur la masse molaire :*

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

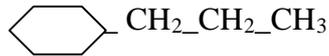
La masse molaire serait égale à : $14n+2=128.23 \Rightarrow n=9$

Le composé correspondant aurait donc pour formule chimique : C_9H_{20} , le n-nonane.

La valeur de sa pression critique calculée par la corrélation proposée est de :

$$P_{cP} = 22.82 \text{ bar}$$

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



Le composé correspondant aurait pour formule chimique C_9H_{20} ce qui correspond au n-propyl cyclo hexane dont la valeur de la pression critique calculée par la corrélation proposée est :

$$P_{cN} = 27,40 \text{ bar}$$

Pour l'hydrocarbure de type aromatique, sa structure sera représentée par un cycle aromatique et une chaîne linéaire ramifiée. L'aromatique probable est le n-propylbenzène. La valeur de sa pression critique calculée par la corrélation proposée est :

$$P_{cA} = 32,43 \text{ bar}$$

D'où La valeur de la pression critique de la fraction pétrolière peut être calculée comme suit :

$$P_c = x_P \cdot P_{cP} + x_N \cdot P_{cN} + x_A \cdot P_{cA}$$

Avec :

$$\begin{cases} x_P = 58,04 \\ x_N = 21,44 \\ x_A = 20,51 \end{cases}$$

On obtient la valeur de $P_c = 25.77 \text{ bar}$ pour la première fraction pétrolière.

La valeur de la pression critique de cette fraction d'après la référence (les tables) est de :

$P_c = 24.41 \text{ bar}$

La valeur de $AAD \% = 0.04$

La température et le volume critiques ont été calculés de la même façon que celle de la pression critique. Le tableau (26) porte les valeurs de T_c , P_c et V_c obtenues en appliquant nos

nouvelles corrélations ainsi que celles calculées par d'autres corrélations fortement recommandées dans la littérature comme celle de Skander-Chitour et de Riazi-Daubert.

La déviation moyenne absolu a été calculée dans le cas de cette fraction, en appliquant la règle d'additivité aux valeurs données par les tables prises comme référence.

TABLEAU (26) : Résultats obtenus par la méthode 1 pour la fraction 3

Pression critique			
x_P	58,04	P_{cP}	22,82
x_N	21,44	P_{cN}	27,40
x_A	20,52	P_{cA}	32,43
$P_{c_{RD}}$		24,41	
P_{SkCh}		25,56	
$P_{c_{FP3}}$		25,77	
$P_{c_{réf}}$		25,94	
AAD%		0,6	

Température critique			
x_P	58,04	T_{cP}	594,56
x_N	21,44	T_{cN}	626,36
x_A	20,52	T_{cA}	638,58
$T_{c_{RD}}$		615,80	
T_{SkCh}		614,88	
$T_{c_{FP3}}$		610,35	
$T_{c_{réf}}$		614,32	
AAD%		0,6	

Volume critique			
x_P	58,04	V_{cP}	544,0
x_N	21,44	V_{cN}	471,8
x_A	20,52	V_{cA}	433,1
$V_{c_{RD}}$		522,15	
$V_{c_{SkCh}}$		500,40	
$V_{c_{FP3}}$		505,72	
$V_{c_{réf}}$		507,54	
AAD%		0,4	

b. Méthode2 : En utilisant la température d'ébullition

Pour cette méthode, nous avons cherché dans la base de données dont nous disposons, les hydrocarbures appartenant aux différentes familles (paraffines, naphènes et aromatiques) et ayant la température d'ébullition qui se rapproche le plus de la t_{mav} de la fraction en question.

La t_{mav} expérimentale de la fraction est égale à 430.5 K.

Par la suite, nous avons utilisé l'additivité pour accéder à la valeur de la propriété que nous voulons estimer. Nous avons enregistré les résultats obtenus dans le tableau suivant :

TABLEAU (27) : Résultats obtenus par la méthode 2

Composé ayant la même T_{mav} que la fraction	Nom du composé	T_{mav}	T_c	P_c	V_c
Paraffine	n-nonane	423,9	594,6	22,8	544,0
Naphtène	n-propylcyclohexane	429,8	626,4	27,4	471,8
Aromatique	n-propylbenzène	432,3	638,6	32,4	433,1

En appliquant la règle d'additivité, on obtient les valeurs enregistrées dans le tableau suivant :

TABLEAU (28) : Résultats obtenus pour la méthode 2

Les propriétés critiques	T _c	P _c	V _c
Valeurs de la fraction pétrolière	610,3	25,8	505,7
AAD%	0,6	0,5	0,4

TABLEAU (29) : Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres corrélations

	AAD%		AAD% Skander-Chitour	AAD% Riazi-Daubert
	Corrélation proposée			
	Méthode1	Méthode2		
T _c	0,6	0,6	0,1	0,2
P _c	0,6	0,5	1,5	5,9
V _c	0,4	0,4	1,4	2,9

Ce tableau indique que pour l'estimation de la pression et volume critique, nos nouvelles corrélations donnent une faible déviation par rapport à la référence (les tables), en se basant pour le calcul sur la masse molaire aussi bien qu'en se basant sur la température d'ébullition.

❖ **Quatrième fraction : [180-185] % MM = 143,944805 g/mol**

a. *Méthode 1 : En utilisant la masse molaire*

En supposant que cette fraction est une normale paraffine de formule globale : C_nH_{2n+2} et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

La masse molaire est égale à $143,945 = 14n+2 \Rightarrow n = 10$

Le composé correspondant aurait pour formule $C_{10}H_{22}$ et c'est le **n-décane**.

En supposant que cette fraction est une naphène de formule générale $C_{10}H_{20}$, c'est le n-butylcyclohexane.

En supposant que cette fraction est un aromatique de formule générale $C_{10}H_{18}$, c'est le n-butylbenzène.

Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit :

TABLEAU (30) : Résultats obtenus par la méthode « 1 » pour la fraction [155-160]

Pression critique			
X _P	47,41	P _{cP}	20,96
X _N	24,84	P _{cN}	24,79
X _A	27,75	P _{cA}	32,43
PC _{FP4}	25,10		
PC _{RD}	22,35		
PC _{SC}	22,80		
AAD%	12,3		

Température critique			
X _P	47,41	T _{cP}	617,76
X _N	24,84	T _{cN}	649,20
X _A	27,75	T _{cA}	659,75
T _C _{FP4}	637,23		
T _C _{RD}	640,80		
T _C _{SC}	640,40		
AAD%	0,5		

Volume critique			
X _P	47,41	V _{cP}	599,27
X _N	24,84	V _{cN}	527,57
X _A	27,75	V _{cA}	486,74
V _{C_{FP4}}		550,24	
V _{C_{RD}}		597,69	
V _{C_{SC}}		609,43	
AAD%		7,9	

b. Méthode 2 : En utilisant la température moyenne d'ébullition

La t_{mav} expérimentale de cette fraction est égale à 455.5 K. Les hydrocarbures ayant la même température d'ébullition que celle de cette fraction pétrolière sont enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (30) : Résultats obtenus par la méthode 2

Composé ayant la même T_{mav} que la fraction	Nom du composé	T_{mav}	T_c	P_c	V_c
Paraffine	n-décane	447,30	617,76	20,96	599,27
Naphtène	n-butylcyclohexane	454,09	649,20	24,79	527,57
Aromatique	m-propyltoluène	455,13	657,10	28,2	488,66

En appliquant la règle d'additivité, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU (31) : Résultats obtenus pour la méthode 2

Les propriétés critiques	T_c	P_c	V_c
Valeurs de la fraction pétrolière	636,49	23,92	550,76
AAD%	0,7	7,0	7,8

Les résultats enregistrés dans le tableau suivant ont été obtenus en prenant comme référence les valeurs calculées par les corrélations de Riazi-Dubert.

TABLEAU (32) : Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres corrélations

	AAD%		AAD%
	Corrélation proposée		
	Méthode1	Méthode2	Skander-Chitour
T_c	0,6	0,7	0,1
P_c	12,3	7,0	1,9
V_c	7,9	7,8	2,0

❖ **Cinquième fraction : [260-270] MM= 196.69 g/mol**

En supposant que cette fraction est une normale paraffine de formule globale : C_nH_{2n+2} et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

La masse molaire est égale à $196.69 = 14n+2 \Rightarrow n = 14$

Le composé correspondant aurait pour formule $C_{14}H_{30}$ et c'est le n-tétradécane.

En supposant que cette fraction est une naphène de formule $C_{14}H_{30}$ et c'est le octylcyclohexane.

En supposant que cette fraction est un aromatique de formule $C_{14}H_{30}$, c'est le octylbenzène.

Les résultats concernant cette fraction sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU (33) : Résultats obtenus par la méthode 1 pour la fraction [260-270]

Pression critique				Température critique			
X _P	34,20	P _{cP}	15,29	X _P	34,20	T _{cP}	691,98
X _N	18,14	P _{cN}	16,89	X _N	18,14	T _{cN}	721,40
X _A	47,66	P _{cA}	18,81	X _A	47,66	T _{cA}	726,50
P _c _{FP5}		17,26		T _c _{FP5}		713,77	
P _c _{RD}		17,23		T _c _{RD}		720,50	
P _c _{SC}		18,73		T _c _{SC}		720,30	
AAD%		0,2		AAD%		0,9	

Volume critique			
X _P	34,20	V _{cP}	816,74
X _N	18,14	V _{cN}	747,34
X _A	47,66	V _{cA}	702,94
V _c _{FP5}		749,91	
V _c _{RD}		827,93	
V _c _{SC}		785,38	
AAD%		9,4	

b. Méthode 2 : En utilisant la température moyenne d'ébullition

La t_{mav} expérimentale de cette fraction est égale à 538K. Les hydrocarbures ayant la même température d'ébullition que celle de cette fraction pétrolière sont enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (34) : Résultats obtenus par la méthode « 2 »

Composé ayant la même T_{mav} que la fraction	Nom du composé	T_{mav}	T_c	P_c	V_c
Paraffine	n-Pentadécane	543,835	707,022	14,196	870,559
Naphène	octylcyclohexane	536,9	721,408	16,897	747,347
Aromatique	octylbenzene	537	726,500	18,811	702,948

En appliquant la règle d'additivité, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU (35) : Déviations obtenues par la méthode 2

Les propriétés critiques	T_c	P_c	V_c
Valeurs calculées de la fraction pétrolière	718.91	16.69	768.32
AAD% (corrélacion proposée)	0,2	3,1	7,2

TABLEAU (36) : Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres corrélations

	AAD%		AAD% Skander-Chitour
	Corrélation proposée		
	Méthode1	Méthode2	
T _c	0,9	0,2	0,03
P _c	0,2	3,1	8,7
V _c	9,4	7,2	5,1

V. 3. 3 Fractions lourdes

❖ Sixième fraction : [320-330] MM = 237.51 g/mol

En supposant que cette fraction est une normale paraffine de formule globale : C_nH_{2n+2} et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

La masse molaire est égale à $237.51 = 14n+2 \Rightarrow n = 17$

La fraction peut ainsi être assimilée à un n-heptadécane $C_{17}H_{36}$

En supposant que cette fraction est une naphène de formule $C_{17}H_{34}$ et c'est le undécyl-benzène

En supposant que cette fraction est un aromatique de formule $C_{17}H_{32}$ et c'est le undécyl-benzène.

Les résultats concernant cette fraction sont résumés dans les tableaux suivants :

TABLEAU (37) : Résultats obtenus par la méthode 1 pour la fraction [320-330]

Pression critique			
X _P	65,38	P _{cP}	12,29
X _N	24,16	P _{cN}	12,92
X _A	10,47	P _{cA}	14,26
P _c FP6		12,66	
P _c RD		15,17	
P _c SC		15,63	
AAD%		16,5	

Température critique			
X _P	65,38	T _{cP}	733,52
X _N	24,16	T _{cN}	760,12
X _A	10,47	T _{cA}	764,43
T _c FP6		743,26	
T _c RD		780,70	
T _c SC		778,8	
AAD%		4,8	

Volume critique			
x_P	65,38	V_{cP}	977,74
x_N	24,16	V_{cN}	911,73
x_A	10,47	V_{cA}	866,66
$V_{c\text{ FP6}}$		950,26	
$V_{c\text{ RD}}$		1024,22	
$V_{c\text{ SC}}$		962,34	
AAD%		7,2	

b. Méthode 2 : En utilisant la température moyenne d'ébullition

La t_{mav} expérimentale de cette fraction est égale à 538K. Les hydrocarbures ayant la même température d'ébullition que celle de cette fraction pétrolière sont enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (38) : Résultats obtenus par la méthode 2

Composé ayant la même T_{mav} que la fraction	Nom du composé	T_{mav}	T_c	P_c	V_c
Paraffine	n-Pentadécane	543,83	707,02	14,20	870,56
Naphtène	octylcyclohexane	536,90	721,41	16,90	747,35
Aromatique	octylbenzene	537,00	726,50	18,81	702,95

En appliquant la règle d'additivité, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU (39) : Déviations obtenues par la méthode 2

Les propriétés critiques	T_c	P_c	V_c
Valeurs calculées de la fraction pétrolière	718.91	16.69	768.32
AAD% (corrélation proposée)	7,9	10,0	25,0

TABLEAU (40) : Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres corrélations

	AAD%		AAD% Skander-Chitour
	Corrélation proposée Méthode1	Méthode2	
T_c	4,8	7,9	0,2
P_c	16,5	10,0	3,0
V_c	7,2	25,0	6,0

❖ **Septième fraction : [375-380] MM = 279.31 g/mol**

En supposant que cette fraction est une normale paraffine de formule globale : C_nH_{2n+2} et qui possède la même masse molaire que la coupe que nous avons à traiter.

La masse molaire est égale à $279.31 = 14n+2 \Rightarrow n = 20$

La fraction peut ainsi être assimilée à un n-heptadécane $C_{20}H_{42}$

En supposant que cette fraction est une naphtène de formule $C_{20}H_{40}$ et c'est le tétradécylcyclohexane.

En supposant que cette fraction est un aromatique de formule $C_{20}H_{38}$ et c'est le tétradécylbenzène.

Les résultats concernant cette fraction sont résumés dans les tableaux suivants :

TABLEAU (41) : Résultats obtenus par la méthode 1 pour la fraction [375-380]

Pression critique			
x_P	65,38	P_{cP}	10,02
x_N	24,16	P_{cN}	10,07
x_A	10,47	P_{cA}	11,14
Pc_{FP7}		10,16	
Pc_{RD}		13,25	
Pc_{SC}		12,27	
AAD%		23,3	

Température critique			
x_P	65,38	T_{cP}	766,90
x_N	24,16	T_{cN}	790,12
x_A	10,47	T_{cA}	794,27
Tc_{FP7}		775,46	
Tc_{RD}		829,00	
Tc_{SC}		814,50	
AAD%		6,4	

Volume critique			
x_P	65,38	V_{cP}	1137,40
x_N	24,16	V_{cN}	1077,08
x_A	10,47	V_{cA}	1031,58
Vc_{FP7}		1111,87	
Vc_{RD}		1250,20	
Vc_{SC}		1185,18	
AAD%		11,1	

b. Méthode 2 : En utilisant la température moyenne d'ébullition

La t_{mav} expérimentale de cette fraction est égale à 650.5K. Les hydrocarbures ayant la même température d'ébullition que celle de cette fraction pétrolière sont enregistrés dans le tableau suivant :

TABLEAU (42) : Résultats obtenus par la méthode 2

Composé ayant la même T_{mav} que la fraction	Nom du composé	T_{mav}	T_c	P_c	V_c
Paraffine	n-tétracosane	664,3	804,220	9,393	1391,714
Naphtène	hexadécylcyclohexane	652	808,707	8,639	1188,081
Aromatique	Hexadécyl-benzène	650	809,837	9,581	1142,131

En appliquant la règle d'additivité, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU (43) : Déviations obtenues par la méthode 2

Les propriétés critiques	T_c	P_c	V_c
Valeurs calculées de la fraction pétrolière	805.97	9.23	1316.52
AAD% (corrélacion proposée)	2,8	30,3	5,3

TABLEAU (44) : Comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres corrélations

	AAD% Corrélation proposée		AAD% Skander-Chitour
	Méthode1	Méthode2	
T _c	6,4	2,8	1,7
P _c	23,3	30,3	7,4
V _c	11,1	5,3	5,2

Après avoir appliqué les nouvelles corrélations établies pour le calcul des trois propriétés critiques : température, pression et volume aux fractions pétrolières, nous avons comparé ces résultats trouvés à ceux obtenus par la corrélation de Riazi-Daubert.

En sachant que, pour les fractions pétrolières (légères) dont nous avons pu calculer les valeurs à partir des tables, nous avons obtenu de très faibles écarts par rapport aux valeurs des tables comparé aux résultats obtenus par les corrélations de Riazi-Daubert et celle de Skander-Chitour. D'autre part, pour les quatre fractions restantes, dont les valeurs des tables ne sont pas disponibles, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par la corrélation de Riazi-Daubert. Les résultats de comparaison sont enregistrés dans le tableau ()

Température critique						
Fractions légères	Méthode de calcul dont la composition est connue					
	Tc référence	Tc calculée		AAD%		
Fraction 1	489,64(tab)	489.439		0.04		
Fraction 2	485.01(tab)	485.475		0.1		
Fractions moyennes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{mav})		
	Tc réf	Tc calcul	AAD%	Tc réf	Tc calcul	AAD%
Fraction 3 (tables)	614,32	610.35	0,6	614,32	610.346	0,6
Fraction 4 (R.D)	640,80	637.23	0,6	640,80	636.493	0,7
Fraction 5(R.D)	720,50	713.77	0,9	720,50	718.915	0,2
Fractions lourdes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{mav})		
	Tc réf	Tc calcul	AAD%	Tc réf	Tc calcul	AAD%
Fraction 6	780,70	743.26	4,8	780,70	718.915	7,9
Fraction 7	829,00	775.46	6,4	829,00	805.972	2,8

Pression critique						
Fractions légères	Méthode de calcul dont la composition est connue					
	Pc (tables)	Pc calculée		AAD%		
Fraction 1	32.65	32.64		0.01		
Fraction 2	33.46	33.33		0.4		
Fractions moyennes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{mav})		
	Pc réf	Pc calcul	AAD%	Pc réf	Pc calcul	AAD%
Fraction 3 (tables)	25.94	25.774	0,6	25.94	25.774	0,5
Fraction 4 (R.D)	22,35	25.10	12,3	22,35	23.978	7,0
Fraction 5(R.D)	17,23	17.26	0,2	17,23	16.886	3,1
Fractions lourdes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{mav})		
	Pc (R.D)	Pc calcul	AAD%	Pc (R.D)	Pc calcul	AAD%
Fraction 6	15,17	12.66	16,5	15,17	12.657	10,0
Fraction 7	13,25	10.16	23,3	13,25	9.232	30,3

	Volume critique					
Fractions légères	Méthode de calcul dont la composition est connue					
	Vc (tables)	Vc calculée		AAD%		
Fraction 1	338.36	339.68		0,4		
Fraction 2	327.30	328.56		0,4		
Fractions moyennes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{max})		
	Vc réf	Vc calcul	AAD%	Vc réf	Vc calcul	AAD%
Fraction 3 (tables)	507,54	505.722	0,4	507,54	505.722	0,4
Fraction 4 (R.D)	597,69	550.24	7,9	597,69	560.500	7,8
Fraction 5(R.D)	827,93	749.92	9,4	827,93	768.325	7,2
Fractions lourdes	Méthode 1 (En utilisant la MM)			Méthode 2 (En utilisant la T _{max})		
	Vc(R.D)	Vc calcul	AAD%	Vc(R.D)	Vc calcul	AAD%
Fraction 6	1024,22	950..26	7,2	1024,22	768.325	25,0
Fraction 7	1250,20	1111.87	11,1	1250,20	1316.524	5,3

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons proposé une nouvelle méthode de calcul des propriétés critiques. Nous savons que les propriétés critiques permettent de connaître les limites supérieures des paramètres de pression, température et volume au-delà desquels nous sommes dans l'état critique. La connaissance des propriétés critiques intervient dans la détermination de plusieurs propriétés thermodynamiques par l'application de la loi des états correspondants en utilisant, notamment les méthodes de Lee- Kesler.

Cependant la détermination expérimentale des propriétés physiques n'est pas aisée. Les manipulations sont longues, délicates et coûteuses. Plusieurs méthodes empiriques ont été utilisées, notamment les contributions de groupe. Les premières études remontent à plus d'un demi-siècle avec Lydersen. Récemment Skander et Chitour ont développées un méthode originale de contribution de groupe sans interaction entre les groupements. Il nous a paru intéressant de voir s'il était possible d'améliorer les résultats .L'application de l'ensemble des termes d'interactions entre groupements structuraux a conduit à l'élaboration d'une nouvelle méthode de contribution de groupes avec interactions moléculaires pour l'estimation des plus importantes propriétés physiques et thermodynamiques du pétrole.

Cette recherche a consisté, donc, en l'estimation des propriétés critiques, température ; pression et volume critiques par des méthodes de contribution de groupe tenant compte des interactions intermoléculaires. Nous avons collecté des données expérimentales de la base du DIPPR et la banque TRC, ainsi nous avons sélectionné une équation parmi vingt pour chaque propriété étudiée sur la base que chaque corrélation fournisse de faibles écarts par rapport aux données des tables qui ont été prises comme référence.

Ensuite nous avons appliqué les corrélations proposées pour chaque propriété aux mélanges de compositions connues. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants pour les trois propriétés mais comparés aux méthodes proposées dans la littérature nos résultats ne s'avèrent pas toujours les meilleurs. Ceci est dû au fait que nous avons appliqué la règle d'additivité simple aux mélanges simples et complexes pour le calcul des valeurs des propriétés prises comme référence ainsi que celles calculées à partir des nouvelles corrélations établies.

Nous avons en dernier lieu, appliqué les corrélations établies pour chacune des propriétés étudiées aux fractions pétrolières, nos résultats présentent des écarts du même ordre par rapport aux autres corrélations de la littérature. En outre dans toute cette étude la température critique donne particulièrement de très bons résultats.

Bibliographie

1. AFNOR, méthodes d'essais des produits pétroliers, (1975).
2. Annual book of ASTM standards, American Society of Testing and Materials, (1972).
3. *Chems Eddine Chitour*, Raffinage du pétrole, tome 1, édition OPU, (1983).
- 4 *Chems Eddine Chitour*, Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières, tome 2 Raffinage Thermodynamique des fluides réels, tome2, édition OPU, (1998).
5. *Chems Eddine Chitour* , Raffinage les propriétés thermiques. Tome3, édition OPU,(1999).
6. Jean-Pierre Wauquier .Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication. Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
7. P.Henrion, P.Picard .Analyse des pétroles bruts. Institut français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
8. P. Wuithier.Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome 1. Edition technip, (1972).
9. R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, «the properties of gases and liquids », 3eéditjofl Mac Graw Hill, (1977).
10. J.Vidal .Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Edition Technip, Paris, (1997)
11. X.Normand A. Treil L'industrie du raffinage du pétrole. Tome 1, édition TECHNTP,(1985).
12. A.Adamou. Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour l'estimation des propriétés des corps purs et leurs applications aux mélanges et aux fractions pétrolières. P.F.E, génie- chimique, (2001).
13. N. Skander .Contribution a la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures et des fractions pétrolières par des méthodes de contribution de groupes. Thèse de magister, génie chimique, (1997).
14. RMoussaoui.
Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières. Thèse de magister, génie chimique, (1985).

15. Joback, K.G. (1984). S. M. Thesis in chemical engineering

Sites internet : «google, wanadoo»

❖ **Les mots clefs:**

Fractions pétrolières, contribution de groupes, corrélations, hydrocarbures, propriétés physiques et thermodynamiques, prédiction, group-contribution method, estimation of critical properties.

Résumé

ملخص:

يتمثل عملنا في استخدام مبدأ مساهمة المجموعات الهيكلية من أجل إنشاء معادلات رياضية تسمح بتقدير الخصائص الفيزيائية التالية: درجة الحرارة، الحجم و الضغط الحرجة، وذلك بأخذ بعين الاعتبار قوة التجاذب الكائنة بين المجموعات الهيكلية المكونة للجزيء. لتحقيق غرضنا قمنا بالبحث عن المعطيات المتعلقة بالعائلات الهيدروكربونية، ثم بتعريف المجموعات الهيكلية و كذلك قوة التجاذب بينهم. عن طريق برنامج قمنا باستعمال المعطيات لتطبيقها على عشرين معادلة ثم ترشيح الأفضل من أجل كل خاصية حرجة و هكذا نتحصل على ثلاث معادلات جديدة. و لقد قمنا فيما بعد بتطبيق عملنا على عدة أمزجة معلوم تركيبها و أيضا على الأجزاء البترولية.

الكلمات المفتاحية

مبدأ مساهمة المجموعات الهيكلية، التجاذب بين المجموعات ، اختيار المعادلات، الحجم الضغط و الحرارة الحرجة

Résumé – Nouvelle Méthode de Contribution de Groupes avec Interactions Moléculaires pour l’Estimation de la Température Critique, Pression Critique et le Volume Critique des

Hydrocarbures. Nous présentons une nouvelle méthode de contribution de groupes pour la prédiction de la température critique, la pression et le volume critique en introduisant des termes d’interactions entre groupements structuraux, nous avons sélectionné une équation parmi vingt, celle qui présente la plus faible déviation pour chaque propriété. Par la suite nous avons appliqué les corrélations établies aux mélanges de corps de compositions connues ainsi qu’aux fractions pétrolières. En outre la corrélation proposée donne de meilleurs résultats en termes de déviations moyennes absolues.

Mots clefs

Contribution de groupes, interactions moléculaires, choix des corrélations, volume pression et température critiques

Abstract – A New Group-interactions Contribution Method for the Estimation of Critical Temperature, Critical Pressure and Critical Volume of hydrocarbons –

In this work we present a new method for the prediction of the critical properties of pure compounds from the intermolecular interactions between their structural groups. From twenty equations we have selected the one that provides the best prediction for each property.

Furthermore we have applied this method to mixtures of known composition as well as fractionates of petroleum. The method proposed gives very satisfactory results when compared with alternative methods in literature.

Key words

Group contribution method, intermolecular interactions, choice of the equations, critical volume pression and temperature