

6/04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Génie Chimique

**PROJET DE FIN D'ETUDE**



Dirigé par : **Professeur Chems Eddine CHITOUR**  
**Mlle Nachida SKANDER**  
Présentée par : **Intissar HADJ-ALI**

Thème :

**ETUDE DE NOUVELLES CORRELATIONS BASEES SUR LES  
CONTRIBUTIONS DE GROUPES APPLIQUEES A LA  
DETERMINATION DE LA TENSION DE VAPEUR .**

Promotion : juin 2004

*10, Avenue Hassen Badi El-Harrach Alger*

Etude de nouvelles corrélations basées sur les contributions de groupes appliquées à la  
détermination de la tension de vapeur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

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

**Remerciements**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Le présent mémoire est dédié, avec toute ma reconnaissance, à mon père, ma mère qui m'ont donné les rudiments essentiels m'ayant permis d'atteindre ce stade du savoir, à mes frères et sœurs qui n'ont cessé de me soutenir, à mon oncle et mes tantes qui, de près comme de loin, m'ont encouragée, et surtout à ma défunte grand mère Roza qui avait aimé me voir réussir, ravie à l'affection des siens le 05 Juin 2003. A cette dernière, je dis :

« -Reposes en paix, grand mère. Reposes en paix, celle que tu voulais voir réussir a exaucé ton vœu et celui, j'en suis certaine, de grand père Ennour que tu as rejoint dans sa tombe prématurément ouverte le 18 Septembre 1955 ».

Mes remerciements iront à tous ceux et celles, proches ou lointains qui, par leurs patiences, m'ont soutenue moralement et psychologiquement et, notamment, mon amie Lamia BRACI.

Je ne pourrai que trop remercier M<sup>r</sup> le Professeur Chems Eddine CHITOUR, Directeur de recherche, mon principal promoteur, qui a fait preuve de beaucoup d'engagement, de constance, de persévérance et d'endurance dans l'élaboration du présent document.

Je ne saurais oublier de remercier suffisamment M<sup>elle</sup> Nachida SKANDER, co-promoteur qui n'a pas hésité, un seul instant, à mettre à ma disposition toutes ses connaissances et m'a ,très étroitement, suivie durant ce cursus.

Mes remerciements iront, aussi, aux membres du jury pour avoir pris la peine d'étudier et d'apporter leurs critiques constructives à ce modeste travail.

Tout en renouvelant mes remerciements à tous ceux que je viens de citer, je m'adresse enfin à toute l'équipe pédagogique et administrative de l'Edole Nationale Polytechnique d'Alger –El Harrach-, plus particulièrement, du département Génie Chimique et en tout premier lieu Mr Ahmed ZAID, chef du département pour leur dire merci, merci, merci...Toute leur contribution a été fructueuse.

ملخص

عملنا هذا يتمثل في إستعمال مبدأ مساهمة المجموعات لإنشاء معادلات رياضية تسمح بتفسير الخاصية الفيزيائية التالية  
-الضغط الجوي  
لهذا الغرض قمنا بتجميع المعطيات لمختلف العائلات الهيدروكربونية باختيار المجموعات الهيكلية ثم بترشيح واحدة من بين عشرين معادلة مشتقة من معادلة عامة جديدة في الجزء الثاني و بعد تشكيل المعادلة عملنا علي الخرائط ذات تركيبات معلومة و أيضا علي البعض من الأجزاء البترولي.

الكلمات المفتاحية

الجزئية البترولية . مساهمة الهياكل الهيدروكربونية.الضغط البخاري . معادلات

### Résumé :

Cette étude consiste en l'utilisation du principe de contribution de groupes pour l'établissement de nouvelles corrélations permettant de prédire la tension de vapeur des hydrocarbures purs, des mélanges simples et des fractions pétrolières.

Dans la première partie, nous avons établi une corrélation permettant le calcul de la tension de vapeur des hydrocarbures purs, de type n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes et aromatiques. Cette opération a nécessité le travail des données des constantes A,B et C de l'équation d'Antoine à partir de la banque de données TRC.

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

**Mots clefs:** fractions pétrolières, contribution des groupements hydrocarbonés, la tension de vapeur, corrélations

### Abstrat :

This study consists of the use of the principle of group contribution for the establishment of new correlations to predict the vapor tension of pur hydrocarbons, simple, mixtures and oil fractions.

In the first part, we established correlation allowing the calculation of vapor tension of pur hydrocarbons belong to the following families : n-paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphthènes and aromatiques.

Once the correlations established, we carried in the second part to the application of the proposed corrélation to mixtures of known compositions and to some oil fractions. The obtained résultats are very satisfactory.

**Key words:** Petroleum fractions, hydrocarbonic groupement, contribution, stream pressure, correlations



**SOMMAIRE**

Page

**Notation**

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

**Chapitre I : Pétrole, fractions pétrolières**

I. Introduction.....	2
I.1. Origine du pétrole.....	4
II. Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières .....	4
III. Analyse des pétroles bruts .....	8
III.1. Essais préliminaires sur le pétrole brut .....	8
III.2. La distillation.....	10
IV. Les méthodes physico-chimiques de séparation.....	11
IV.1. Les méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures .....	11
IV.2. Les méthodes physiques.....	12
IV.2.1. Les méthodes spectroscopiques.....	12
IV.2.2. La spectrographie infrarouge .....	12
IV.2.3. La spectrométrie ultraviolette.....	12
IV.2.4. La spectrométrie de masse.....	13
IV.3. Les méthodes chromatographiques de séparation.....	13
et d'analyse des pétroles	
IV.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG ).....	13
IV.3.2. La chromatographie en phase liquide.....	13
IV.3.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse .....	14
avec la spectrométrie de masse	
V. Méthode de détermination de la composition.....	14
VI. Types de pétrole bruts et classification.....	16

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

I. Propriétés thermiques.....	17
II. Propriétés critiques.....	33
III. Propriétés de transport.....	39
IV. Propriétés optiques.....	41
V. Propriétés thermodynamiques.....	42
VI. Propriétés spécifiques.....	42



**AAD** : déviation absolue moyenne

$$AAD = \frac{((\text{valeur expérimentale} - \text{valeur calculée}) * 100)}{\text{valeur expérimentale}}$$

**T<sub>v</sub>** : tension de vapeur

**T<sub>vr</sub>** : tension de vapeur réduite

**TS** : tension superficielle

**PA** : point d'aniline

**T<sub>c</sub>** : température critique

**T<sub>cm</sub>** : température critique du mélange

**T<sub>ci</sub>** : température critique du constituant i

**T<sub>pc</sub>** : température pseudo-critique

**P<sub>c</sub>** : pression critique

**P<sub>cm</sub>** : pression critique du mélange

**P<sub>pc</sub>** : pression pseudo-critique

**V<sub>c</sub>** : volume critique

**P** : pression en mmHg

**P<sub>vap</sub>** : pression de vaporisation

**T<sub>eb</sub>** : température d'ébullition

**H<sub>v</sub>** : chaleur latente de vaporisation

**R** : la constante des gaz parfaits

**Z** : le facteur de compressibilité

**ω** : le facteur acentrique

**d<sub>20</sub>** : densité à 20 °c

**n<sub>20</sub>** : indice de réfraction à 20 °c

**I** : indice de corrélation

**M, M M** : masse molaire

**SpGr** : specific-gravity

**y** : tension de vapeur proposée par le troisième méthode

**x** : tension de vapeur calculée à partir des constantes A, B et C calculées par contribution de groupes

✳ **Lettres grecques :**

**θ** : propriété donnée

**ω** : facteur acentrique

**ρ** : masse volumique

✳ **Indices :**

**A** : aromatique

**N** : naphène

**P** : paraffine

**eb** : ébullition

**c** : critique

**i** : un constituant dans un mélange

**mav** : mean average

**mass** : massique

**mel** : mélange

**mol** : molaire

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION GENERALE



Il est devenu évident que le développement actuel du monde est basé sur le besoin incontournable de toutes les formes d'énergie. Cette dernière est source vitale pour le développement technologique et le bien être de l'individu. Il existe deux classes d'énergie, renouvelables (soleil, vent, eau, biomasse) et non renouvelables (charbon, pétrole et gaz naturel).

La production mondiale de pétrole brut a augmenté de 3.7 % en 2000, pour s'établir au niveau de 3.341 milliards de tonnes/an. C'est une augmentation très sensible, qui se traduit en chiffres absolus par une production complémentaire de quelques 120 millions de tonnes [18].

Le pétrole est devenu un produit vital dans la vie moderne car il constitue notre première source d'énergie comme carburant, matière première dans l'industrie chimique (agroalimentaire, pharmaceutique, peintures, matériaux de constructions... ). Il devient alors de plus en plus nécessaire de disposer rapidement des propriétés physico-chimiques des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Leur connaissance demande de nombreuses expériences qui nécessitent un temps de manipulation important et un appareillage complexe et onéreux. Pour palier à ces inconvénients, l'ingénieur a souvent recours à des méthodes dites prédictives qui permettent d'accéder rapidement à ces paramètres et à moindre coût.

Dans un tel contexte, nous nous sommes proposés de développer une méthode numérique de contribution de groupes pour la prédiction de **la tension de vapeur** des hydrocarbures et de leurs mélanges.

Dans la première partie de notre travail, nous avons jugé utile de présenter les caractéristiques et les propriétés des pétroles et des fractions pétrolières les plus importantes, ainsi que quelques corrélations existantes pour leur prédiction. Dans la deuxième partie, nous avons établi une corrélation de contribution de groupes pour l'utilisation de la tension de vapeur des hydrocarbures purs à savoir les normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques .

Dans la troisième partie, les équations établies pour les différentes familles d'hydrocarbure ont été utilisées pour l'estimation de la tension de vapeur moyenne des mélanges de composition finie ainsi que de quelques fractions pétrolières. Ceci a été rendu possible en admettant l'additivité de la propriété étudiée.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## Chapitre I :

**Pétrole, fractions pétrolières.**

## I.1. Introduction :

Il y a, certainement, beaucoup plus de cinquante siècles que le pétrole est connu dans le monde. Cela n'a rien d'étonnant puisque certains gisements étaient presque à fleur de sol et dégageaient, en abondance, des vapeurs inflammables, facilement détectables à l'œil nu.

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

Toutes l'ont connu et employé, du bitume de l'Ancien Testament qui servit, dit-on, à calfater l'arche de Noé, à l'or noir du XX<sup>ième</sup> siècle, en passant par les "pêcheries de bitume", de la mer morte, données à Cléopâtre par Marc Antoine, et la mummy des arabes chère aux alchimistes du moyen âge.

Les peuples bibliques et les Chinois l'utilisaient il y a 5000 ou 6000 ans, aussi bien pour l'éclairage et la cuisson des aliments que pour la chauffe des fours à briques. Au moyen âge il constituait l'aliment des feux grégeois avec lesquels on incendiait les flottes de galères.

Des récits anciens, ceux d'Hérodote en particulier, situent très bien les feux et suintements qui correspondent aux gisements du proche-Orient (Iran et Irak) que des pionniers entreprenants ont redécouvert depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle [12].

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

L'histoire a retenu un nom, un lieu et une date pour le premier forage du pétrole : le colonel Drake à Titusville en Pennsylvanie, 1859. Pourtant, l'histoire humaine du pétrole et des hydrocarbures, n'a pas de commencement bien défini. Quelques rappels attiseront notre curiosité et notre réflexion

Sa composition reflète la complexité de la matière vivante avec à peine quelques simplifications : le pétrole, en effet, ne possède que peu des deux éléments essentiels de la matière vivante : oxygène et azote. On sait qu'il est fondamentalement un mélange d'hydrocarbures avec le pétrole, la nature joue sur deux notes seulement, carbone et hydrogène, soit une extraordinaire symphonie chimique : une symphonie, il est vrai, où quelques atomes de soufre apportent de fausses notes à l'oreille du raffineur, car cet élément est source de nuisances diverses.

Mais quel Mozart pourrait bâtir une symphonie sur deux notes seulement ? En fait, le carbone, à lui seul, est une véritable gamme musicale, car cet élément unique parmi les 92 qui composent l'univers, peut par liaison, former des enchaînements ouverts ou fermés et se lier avec la plupart de ces 92 éléments.

Le marché est demandeur de produits pétroliers aux caractéristiques précises: gaz liquéfiés, essences, kérosènes, gaz-oils, fuel-oils, 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 fine doit être menée pour bien caractériser ces mélanges complexes en vue de les commercialiser. La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières se révèle donc très importante pour la détermination de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi ces méthodes on distingue les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux et les méthodes prédictives en utilisant les corrélations empiriques .

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 dite de contribution de groupes.



## 1.2. Origine du pétrole [12] :

De nombreux savants se sont penchés sur le problème de l'origine du pétrole. Deux théories sont nées : celle de l'origine minérale défendue, autrefois, par de notables savants tels que Moissan et Sabatier et celle de l'origine organique défendue par Engler et Hofer. C'est cette dernière théorie qui est considérée, aujourd'hui, comme la plus vraisemblable. Engler et Hofer ont en effet obtenu au laboratoire des hydrocarbures à partir de poissons et de végétaux.

On peut se demander, cependant, comment d'immenses gisements ont pu s'élaborer à partir de matières organiques animales ou végétales. Or, on connaît de nos jours des exemples d'élaboration de telles accumulations : les deux plus connus sont la "plage des méduses" dans la mer Ligure et la "prairie d'algues" de la mer des Sargasses. On raconte, par ailleurs, qu'en 1892, une brutale variation de température dans les courants marins aurait donné, dans certains endroits, des accumulations de cadavres de poissons de près de 2 m de hauteur sur une superficie d'environ 50 km<sup>2</sup>.

D'après les hypothèses les mieux confirmées, ce serait surtout à partir de la microfaune (plancton) et de la microflore que se serait formé le pétrole. La matière organique se serait ainsi accumulée au fond de la mer, mélangée à des sédiments fins et formant avec eux le "sapropel" qui est un limon putréfié. La pression développée au fur et à mesure par l'accumulation des sédiments au cours des temps géologiques, la température, l'action de bactéries en milieu réducteur, c'est-à-dire en absence d'oxygène, auraient petit à petit facilité la transformation de ce "sapropel" en pétrole.

La présence de bactéries dans certains gisements de pétrole, la présence d'azote, de soufre et parfois de phosphore dans les pétroles naturels, la présence presque générale d'eau salée en bordure des gisements de pétrole sont autant d'arguments pour définir l'origine du pétrole.

## II. Composition du pétrole brut et des fractions pétrolières [7] , [12]:

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, ...etc. Il contient également de l'eau salée et des sédiments.

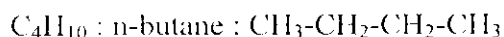
## II.1. Les hydrocarbures saturés :

### II.1.1. Les alcanes $C_nH_{2n+2}$ :

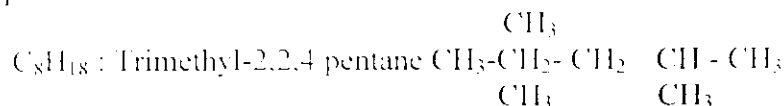
Les alcanes, ou hydrocarbures paraffiniques sont des corps gazeux, liquides ou solides. Les composés gazeux comportent dans leur chaîne 1 à 4 atomes de carbone, et entrent dans la composition des gaz associés et naturels. Les composés renfermant entre 5 et 15 atomes de carbone sont des liquides. A partir de l'hexadécane  $C_{16}H_{34}$ , 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 normale paraffine :



Exemple d'une paraffines ramifiée :

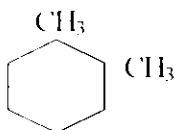
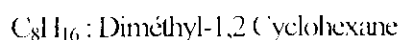
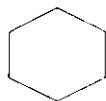
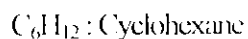


### II.1.2. Les cyclo - alcanes :

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 :



### II.1.3. Les hydrocarbure éthyléniques :

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.

### II.1.4. Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques poly insaturés, présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle de trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables.

Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques, est le cycle benzénique, il est souvent représenté par

Leur formule générale est :  $C_nH_{2n+6}$



### II.1.6. Autres hydrocarbures :

Enfin, absents ou à l'état de trace dans les pétroles bruts, on rencontre dans les effluents de procédés de conversion, d'autres produits tels que dioléfines, hydrocarbures acétyléniques, etc. En particulier, on peut citer le 1-3 butadiène, ainsi que l'isoprène.

## II.2. Composés autres que les hydrocarbures :

### II.2.1. Composés organiques hétéro atomiques :

#### ↳ Composés soufrés :

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

### ↳ Composés oxygénés :

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier, il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans les phénols, les furanes et benzofuranes, les acides carboxyliques, et les esters.

### ↳ Composés azotés :

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de points d'ébullition supérieurs à 250 °C et est particulièrement concentré dans les résines et le asphaltènes. On trouve l'azote sous forme d'amides soit saturées, soit aromatiques, d'amines, de carbazoles et de pyridines (azote basique).

### II.2.2. Composés organométalliques :

Dans les fractions les plus lourdes, telles que les résines et les asphaltènes, se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le vanadium. Ils appartiennent en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble.

### II.3. Composés chimiquement mal définis :

#### II.3.1. Asphaltènes :

Les asphaltènes sont concentrés en hétéroéléments : soufre, azote, nickel et vanadium. Leur teneur est très variable dans les pétroles. Dans toute l'industrie pétrolière, ils sont la cause de nombreux problèmes.

#### II.3.2. Résines :

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

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



### III. Analyse des pétroles bruts :

#### III.1. Essais préliminaires sur le pétrole brut :

A la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, une série d'essais normalisés est effectuée au laboratoire afin de déterminer la composition de ce pétrole et le rendement en certaines fractions, reproduire et comparer aisément les résultats.

##### ↳ La densité :

Quoique n'étant pas le seul critère de qualité d'un pétrole brut, la densité reste néanmoins, la caractéristique la plus employée pour suivre la marche des unités. Elle présente également l'intérêt de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles en produits légers dues aux conditions de prélèvement, de transport et de stockage [9].

Cette propriété est fréquemment utilisée pour classer, d'une manière approximative, les pétroles bruts en pétroles légers ( $0.77 \leq d \leq 0.84$ ), pétroles moyens ( $0.84 \leq d \leq 0.89$ ) et pétroles lourds ( $d \geq 0.89$ ) [8].

$d_4^{20}$  = Poids d'un volume de produit à 20°C/poids du même volume d'eau à 4°C  
(1.1)

Dans le cas d'un mélange ou d'une fraction pétrolière, sachant que la densité est une grandeur additive, on écrira :

$$d = \frac{\sum d_i x_i}{\sum x_i} \quad (1.2)$$

$x_i$  : fraction molaire.

$d_i$  : densité du constituant  $i$ .

Dans les pays anglo-saxons, on entendra parler plutôt de « specific-gravity » définie à deux températures standards identiques : 60 °F. Les Américains, par contre utilisent le degré API.

$$^\circ\text{API} = (141.5 / \text{SpGr. } 60^\circ\text{F} / 60^\circ\text{F}) - 131.5 \quad (1.3)$$

Sa détermination expérimentale est régie par des normes ; à titre d'exemple citons les normes AFNOR NF T60-101, NF T66-007, ASTM D1298 et IP 160.

##### ↳ La viscosité :

La viscosité est la résistance interne qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide. Elle est provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres. Elle est utile pour calculer les débits à travers les pipe-lines, dans les échangeurs et pour le choix des pompes.

La détermination de la viscosité est couverte par une norme française unique NF T 60- 100 alors que les normes A.S.T.M. se décomposent en :

- Viscosité cinématique : D445;
- Saybolt test : D88;
- Tables de conversion : D 666 et D 446.

Les anglais utilisent le viscosimètre Redwood et les Allemands le viscosimètre Engler [9].

#### ↳ Teneur en soufre :

La teneur en composés soufrés du brut est en pourcentage variable d'une fraction pétrolière à une autre, se concentrant généralement dans les fractions lourdes. Sa connaissance nous permet d'éviter les risques de corrosion des installations et d'empoisonnement chimique du brut.

Pour la détermination expérimentale de ce paramètre, il existe plusieurs tests normalisés qui sont :

- NF M 07-005 et A.S.T.M. D 1266 : méthode à la lampe ;
- NF T 60-109 et A.S.T.M. D 129 : méthode à la bombe ;
- NF T 60-108 et A.S.T.M. D 1551 : méthode au tube de quartz ;
- NF M 07-015 et A.S.T.M. D 130 : méthode de la lame de cuivre [9].

#### ↳ Le point d'écoulement :

Il est très important de connaître le point d'écoulement d'un pétrole brut, car il nous permet la bonne manipulation de ce dernier, surtout en hiver, en connaissant les limites de températures à respecter lors de son pompage.

Les tests normalisés utilisés pour le mesurer sont :  
AFNOR NF T60-105 ; A. S. T. M. D 97-47 et IP 76/70.

#### ↳ Le point éclair :

La détermination du point éclair revient à la détermination de la température à laquelle le brut pourra être chauffé sans danger. On y trouve plusieurs tests normalisés comme :

AFNOR NF T60-118 ; A.S.T.M. D92 et IP 36/67 en vase ouvert.  
NF M07-011 ;A.S.T.M. D93 et IP 170/59 en vase fermé

#### ↳ La tension de vapeur :

La tension de vapeur d'un pétrole brut est une caractéristique importante à connaître, notamment pour savoir la quantité de produits légers et connaître les conditions de sécurité lors de son transport. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes :

AFNOR NF M07-007  
A.S.T.M. D323 et IP 69-63.

#### ↳ Teneur en eau et sédiments :

La présence d'eau et de sédiments cause des problèmes de corrosion des équipements utilisés. Pour sa détermination expérimentale, on utilise les normes suivantes AFNOR NF M07-020 ; A.S.T.M. D96 et IP75.

#### ↳ Résidu de carbone conradson :

Le résidu de carbone conradson nous permet d'évaluer la quantité de produits lourds présente dans le brut analysé. Ces analyses sont normalisées par :  
AFNOR NF T60-11 ; A.S.T.M. D189 et IP13.

#### ↳ Teneur en sels et acidité :

La connaissance de ces deux paramètres permet d'éviter les problèmes de corrosion des installations. Pour une évaluation expérimentale, les normes utilisées sont :

Teneur en sels : AFNOR NF M07-023 ; A.S.T.M. D526 et IP 77-66T.

Acidité : AFNOR NF T60-112 ; A.S.T.M. D974-64 et IP 182/63.

### III.2. La distillation du pétrole brut :

Dans l'industrie du raffinage, la séparation des mélanges de fluides nécessite la mise en œuvre d'une ou de plusieurs opérations dites opérations unitaires (distillation, absorption, extraction, etc.). Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propres à chaque mélange aux conditions de température et de pression du procédé.

La distillation est à la fois une opération unitaire et un procédé physique de séparation qui permet de fractionner les hydrocarbures d'après leur volatilité..

#### A) La distillation T.B.P :

La T.B.P (True boiling point) 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'hydrocarbures en fonction de la température d'ébullition.

C'est une distillation qui est menée dans une colonne à nombre de plateaux élevé, au sommet de laquelle passe tout d'abord la totalité des constituants les plus volatils et par la suite tous les constituants purs par ordre de volatilité.

Les vapeurs issues de la distillation sont conduites dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, elles s'enrichissent à son contact en produits légers, 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 [6].

**B) Distillation A.S.T.M :**

L'appareillage utilisé dans cette technique de distillation comporte un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, puis recueillies dans une éprouvette graduée .

On note la température dans le ballon dès l'apparition de la première goutte du condensât à la sortie du tube, c'est le point initial de la distillation. Ensuite, la température est augmentée régulièrement. En fin de distillation, la température décroît par la suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température est le point final de distillation. Ensuite, on présente la température d'ébullition en fonction du pourcentage distillé. Cette méthode est plus rapide mais que la distillation TBP elle ne se fait qu'à pression atmosphériques et nous devons arrêter à 300°C [6].

**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 [18] .

**IV. Les méthodes physico-chimiques de séparation [13] :**

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption : par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate diméthyle, par l'aniline, etc. ; elles font aussi l'objet de normes d'analyses à titre d'exemple la norme Américaine A.S.T.M : D936-55 (Aromatic Hydrocarbons in Olefin-Free Gasolines by Silica Gel Adsorption).

**IV.1. Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures :**

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.

#### **IV.2. Les méthodes physiques :**

Elle 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 alicyques, substituant alcoyles). Cela se fait au moyen de différentes techniques :

##### **IV.2.1. Les méthodes spectroscopiques :**

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

##### **IV.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 C<sub>10</sub>. Cependant, cette méthode devient de moins en moins applicable dans le domaine 200-300°C par suite, de très grand nombre de constituants présents dans une fraction et du manque de spectres de référence de produits purs. De plus, lorsque le poids moléculaire des hydrocarbures augmente, les spectres d'absorption infrarouges des corps d'une même famille deviennent identiques et tendent vers un spectre limité.

Certain auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'absorption dans le proche infrarouge (800-900 cm<sup>-1</sup>) soit des longueurs d'ondes caractéristiques des groupements fonctionnels.

##### **IV.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 diphenyl et les tétrahydronaphtalènes ont des spectres analogues à ceux des benzènes substitués mais déplacés légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes.

#### **IV.2.4. La spectrométrie de masse :**

La spectrométrie de masse est réservée exclusivement à l'analyse de gaz ou des fractions légères de l'essence. Cependant, ONEAL. 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.

#### **IV.3. Méthodes chromatographiques de séparation et d'analyse des pétroles :**

##### **IV.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 passage 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).

##### **IV.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.

### IV.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, et 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 GC-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 .

### V. Méthode de détermination de la composition :

- pour la détermination des compositions des fractions pétrolières ,plusieurs méthodes ont été développées, dans ce qui suit nous citerons quelques unes d'entre elles.

#### ↳ Méthode de Dermoune-Chitour :

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

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

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

$$K_{uop} = \frac{T_{eb}^{1/3}}{Sp.Gr} \quad (1.1)$$

Ou :

$T_{eb}$  : température donnée en degré Rankine ;  $Sp.Gr$  : spécifique gravity à 60°F.

- le rapport en masse, carbone/hydrogène(C/H) défini par :

$$C/H = 100/[2.5531 K_{uop} - 0.0022248 T_{eb} (^{\circ}R) - 14.77732618] - 1 \quad (1.2)$$

- l'indice de corrélation, est défini par :

$$C_i = 87552/T_{eb} (^{\circ}R) + 473.7 Sp.Gr - 456.8 \quad (1.3)$$

- la réfractivity intercept  $R_i$  définie par :

$$R_i = n - (d / 2) \quad (1.4)$$

$n$ : étant l'indice de réfraction ;  $d$  : la densité pris à 20°C.

Deux nouveaux facteurs caractéristiques ont été proposés par les auteurs :

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

$$Mnf = \frac{10M}{n - 1} \quad (1.5)$$

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

$$Tnf = \frac{T_{eb}(^{\circ}R)}{n - 1} \quad (1.6)$$

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

- pour les fractions légères et moyennes ( $T_{eb} < 200^{\circ}C$ ) :

$$X_p = -416.898 + 48.867 S - 4.1512 Mnf + 45.1098 Kuop \quad (1.7)$$

$$X_N = 887.844 - 414.141 S + 1158824 Mnf - 70.0346 Kuop \quad (1.8)$$

$$X_A = -399.86 + 380.077 S - 7.85156 Mnf + 27.2769 Kuop \quad (1.9)$$

- pour les fractions lourdes ( $T_{eb} > 200^{\circ}C$ ) :

$$X_p = 659.5 + 208.75 S - 15.83 Tnf + 72.88 Kuop + 0.4014 C/H \quad (1.10)$$

$$X_N = 1171.6 + 154.2 S + 28.09 Tnf - 131.18 Kuop - 47.4145 C/H \quad (1.11)$$

$$X_A = -413.8 - 362.93 S - 12.33 Tnf + 58.54 Kuop + 47.0650 C/H \quad (1.12)$$

↳ **Méthode de Riazi-Daubert :**

Cette méthode est basée sur la connaissance des paramètres ;( $SpGr, m$ ) pour les fractions légères et moyennes et ( $R_i, C/H$ ) pour les fractions lourdes.

- pour  $M < 200$  (fractions légères) :

$$P\% = 373.87 - 408.29 SpGr + 1.4772 m \quad (1.13)$$

$$N\% = -150.27 + 210.152 SpGr - 2.388 m \quad (1.14)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad (1.15)$$

- pour  $M > 200$  (fractions lourdes) :

$$P\% = 198.42 - 27.722 R_i - 15.643 C/H \quad (1.16)$$

$$N\% = 59.77 - 76.174 R_i + 6.800498 m C/H \quad (1.17)$$

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad (1.18)$$

Avec :

$$m = M.(n_D^{20} - 1.475) \quad (1.19)$$

Ri est donné par la formule (1.4)

C/H est donné par la formule (1.2)

- pour la détermination de la masse molaire nous avons utilisé l'équation qui suit :

↳ **Méthode de Hersh :**

$$\log M = 0.0019764.T_{cb} + 1.939436 + \log(2.1500 - n_D^{20}) \quad (1.20)$$

↳ **Méthode n.d.p.a :**

$$A\% = 1039.4 \times n_D^{20} - 470.4 \times d - 0.315 \times PA - 1094.3 \quad (1.21)$$

$$N\% = -1573.3 \times n_D^{20} + 840.15 \times d - 0.4619 \times PA + 1662.2 \quad (1.21)$$

$$P\% = 100 - (\%N + \%A) \quad (1.22)$$

## VI. Types de pétroles bruts et classification :

On dit que les pétroles sont à base paraffinique ou à base naphténiqne suivant la prédominance de l'une ou l'autre classe dans les fractions légères. On ne parle pas de pétrole à base aromatique parce que dans les pétroles bruts qu'on a trouvés jusqu'ici, les hydrocarbures, aromatiques n'ont jamais constitué la majeure partie des fractions légères. Par contre on emploie quelquefois la dénomination à base asphaltique lorsque les fractions les plus lourdes du pétrole brut contiennent des produits semblables aux asphaltes naturels [3].

↳ **Classification par le degré API ou la masse volumique : [18]**

Bruts légers :  $d^\circ \text{ API} > 34$                        $MV > 0.860$

(Ex.: Sahariens)

Moyens :  $24 - 25 < d^\circ \text{ API} < 34$                $0.860 < MV < 0.900$

(Ex.: Khursaniya)

Lourds :  $10 < d^\circ \text{ API} < 24$                        $0.900 < MV$

## Chapitre II:

**Les propriétés physiques  
et  
thermodynamiques  
des hydrocarbures et de leurs mélanges .**



## Introduction :

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

Dans ce chapitre nous proposons quelques corrélations permettant le calcul de certaines propriétés thermiques, critiques, de transport, optiques , thermodynamiques et spécifiques.

## I. 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 œuvre de cette substance [16] .

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

### I.1. Tension de vapeur :

#### I.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 (08) à dix (10) 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 [9] .

#### I.1.2. Mesure expérimentale de la tension de vapeur [6] :

- L'appareil classique est représenté par la **figure (2.1)**, il se compose
- d'un manomètre (1) :c'est un tube en U gradué et rempli a une hauteur de 760 mmhg.
  - d'une pompe a vide (2) primaire jusqu'à  $10^{-2}$  mmhg.
  - d'un ballon tricol de 150 ml (3) sur lequel est placé un thermomètre gradué de 0 à 200 °C, une ampoule à décanter qui sert à contenir la substance étudiée .
  - d'un piège (4) qui sert à éviter le retour du mercure quand le vide est fait ainsi que la condensation des hydrocarbures dans le tube en U .
  - d'un chauffe ballon électrique (5).
  - d'une réserve à vide de 10 litres qui sert à éviter la montée brusque du mercure (6) pendant l'opération du vide.
  - de deux robinets à voies (7) et (8).
  - d'un robinet à 3 voies (9).

La mesure consiste alors en les étapes suivantes :

1-on démontre partiellement l'appareil et on élimine toutes traces du liquide précédent.

2-on met dans l'ampoule à brome le produit à étudier.

3-A l'aide de la pompe à vide, on assure un vide poussé ; on isole le système en fermant le robinet (7) placé au dessus du ballon et on coupe l'accès à la réserve par le robinet (9)

4- On augmente la température et on laisse le liquide tomber goutte à goutte sur le thermomètre entouré d'un manchon de coton, chaque goutte doit se vaporiser avant que la suivante ne tombe.

5- Pour chaque valeur de la température, on note une valeur de la tension de vapeur sur le manomètre en U. Pour avoir la valeur de la tension de vapeur de la substance, la formule suivante est utilisée :

$$T_v = P_a - P_1$$

Avec :

$T_v$  : tension de vapeur de la substance étudiée, en mmHg

$P_a$  : pression atmosphérique, en mmHg

$P_1$  : pression lue sur le manomètre en U, en mmHg

Dans le cas des fractions pétrolières, généralement on utilise une méthode normalisée qui consiste en l'essai de la tension de vapeur 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. (normes AFNOR NF M07-007 et ASTM D323) voir **figure (2.2)**.

### 1.1.3. Corrélations :

Certains auteurs ont proposé des corrélations donnant la tension de vapeur des corps purs et de leurs mélanges.

➤ **Estimation de la tension de vapeur des corps purs :**

↳ **Equation de Clausius Clapeyron [6] :**

L'expression donnant la tension de vapeur en fonction de la température dérive de l'équation de **Clausius Clapeyron**.

$$\frac{d \ln T_v}{dT} = \frac{dH_v}{ZRT^2}$$

Après intégration, nous obtenons l'expression suivant :

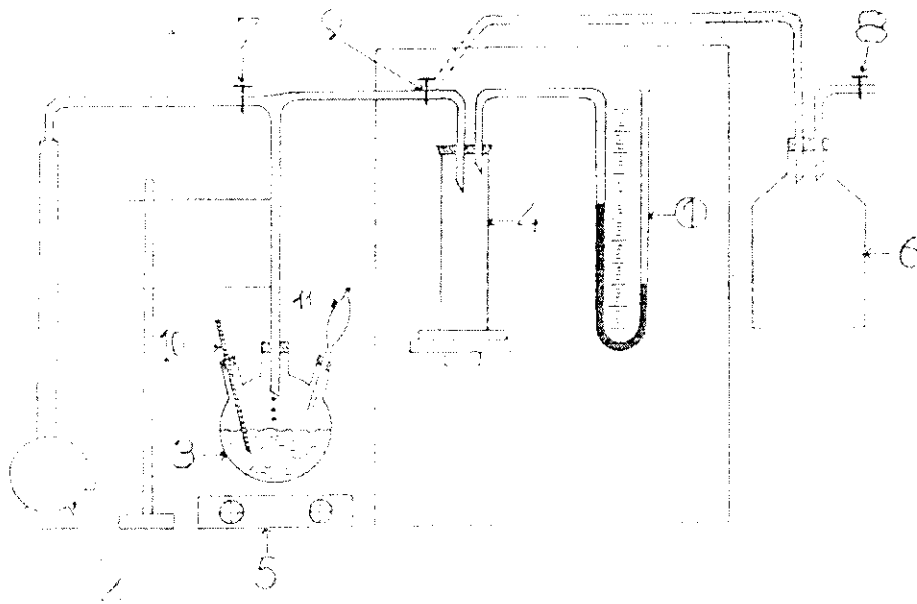
Avec :

$$\ln T_v = \frac{\delta H_{v,eb} (T_{eb} - c_2)^2}{Z_{eb} R T_{eb}^2} \left[ \left( \frac{1}{T_{eb} - c_2} - \frac{1}{T - c_2} \right) \right] \quad (2.1)$$

L'équation précédente a été proposée par Fishtine.

L'expression de  $C_2$  a été proposée par Thomson

$C_2 = -18.00 + 0.19T_{eb}$  et  $Z_{eb}$  est évaluée à 0.97.



un appareil de mesure de la tension de vapeur. Le principe est le même que celui de l'appareil de mesure de la tension de vapeur. Le principe est le même que celui de l'appareil de mesure de la tension de vapeur.

Figure (2.1) Appareil de mesure de la tension de vapeur [17]

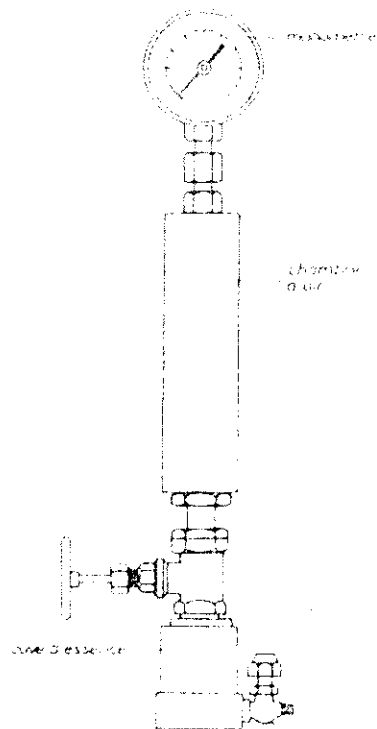


figure (2.2) bombe pour la mesure de la tension de vapeur [17]

↳ La deuxième expression qui donne la tension de vapeur en fonction de la température est de la même forme que la précédente :

A partir de la modification de l'expression de Watson qui est la suivante :

$$\delta H_v = \delta H_{\text{veb}} \left[ \frac{1 - T/T_c}{1 - T_{\text{eb}}/T_c} \right]^m \quad (2.2)$$

Nous obtenons :

$$\text{Ln}T_v = \frac{\delta H_{\text{veb}}}{Z_{\text{eb}} R T_{\text{eb}}} \left[ 1 - \left( \frac{(3 - 2T_{\text{reb}})^m}{T_{\text{reb}}} - 2m(3 - 2T_{\text{reb}})^{m-1} \cdot \text{Ln}T_{\text{reb}} \right) \right] \quad (2.3)$$

$m = 0.19$  pour tous les liquides ;

$0.5 < T_{\text{reb}} < 0.6$

Cette expression est valable pour estimer les pressions de vapeur, des solides et des liquides.

↳ Equation d'Antoine [6] :

Généralement, cette équation est utilisée pour les composés organiques.

$$\log T_v = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.4)$$

$T_v$  : tension de vapeur en mmHg ;

A, B, C : coefficients d'Antoine, qui ont été déterminés pour un grand nombre de composés organiques ;

T : température en degrés Celsius.

↳ Equation de Lee-Kesler :

$$\text{Log}T_v = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r) \quad (2.5)$$

Avec :

$$f^{(0)}(T_r) = 3.92714 - 609648/T_r - 128862 \ln(T_r) + 016934 T_r^6$$

$$f^{(1)}(T_r) = 152518 - 156875/T_r - 134721 \ln(T_r) + 04357 T_r^6$$

↳ Equation de Reidel [6] :

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

$$\log T_v = A_1 - \frac{A_2}{T} + A_3 \text{Ln}T + A_4 T^6 \quad (2.6)$$

$T_v$  : tension de vapeur en mmHg ;

T : température en Kelvin ;

Pour déterminer les coefficients A1, A2, A3, A4, Reidel définit :

$$A_1 = -35 \varphi ; A_2 = -36 \varphi ; A_3 = 42 \varphi + \alpha_c ;$$

$$A_4 = -\varphi ; \varphi = 0.00838(3.758 - \alpha_c) ;$$

$$\alpha_c = \frac{0.35 \psi_{eb} + \ln P_c}{0.0838 \psi_{eb} - \ln T_{reb}} ; \psi_{eb} = -35 + \frac{36}{T_{reb} + 42 \ln T_{reb}} - T_{reb}^6 ;$$

$P_c$  : pression critique en mmHg ;

$T_c$  : température critique en Kelvin ;

$T_r$  : température réduite égale à  $T/T_c$  ;

$T_{reb}$  : température réduite égale à  $T_{eb}/T_c$  ;

$T_{reb}$  : température d'ébullition en Kelvin.

↳ **Corrélation donnée par l'API projet 44 :**

$$\log T_{vr} = (\log T_{vr})^{(0)} + \omega (\log T_{vr})^{(1)} \quad (2.7)$$

Cette équation est valable pour une température réduite  $T_r$  constante.

avec :

$$(\log T_{vr})^{(0)} = C - 1.192 B ;$$

$$(\log T_{vr})^{(1)} = 4.93 B ;$$

$$C = 7 \log T_r - 0.118 A ;$$

$$A = \frac{36}{T_r} - 35 - T_r^6 + 96.73 \log T_r ;$$

$$B = \log T_r - 0.0364 A ;$$

$\omega$  : facteur acentrique ;

$T_{vr}$  : tension de vapeur réduite égale à  $P_{vr}/P_c$  ;

$T_v$  : tension de vapeur en pounds par inch carré ;

$P_c$  : pression critique en pounds par inch carré ;

$T_r$  : température réduite égale à  $T/T_c$  ;

$T$  : température en degrés Rankine ;

$T_c$  : température critique en degrés Rankine ;

↳ **Equation de Kalkwarf [6] :**

$$\log T_v = A + \frac{B}{T} + C \log T + \frac{DTV}{T^2} \quad (2.8)$$

$T_v$  : tension de vapeur ;  $T$  : température en degrés K ;

A, B, C et D : des constantes expérimentales ;

Cette équation permet de représenter la courbe de tension de vapeur avec une excellente précision et dans toute son étendue. Cependant, elle n'est explicitée ni en pression, ni en température. L'erreur moyenne est de 2.73%.

↳ **La tension de vapeur est aussi en fonction des propriétés critiques :**

$$\log \frac{T_v}{P_c} = -\frac{A(1-T)}{T_r} - 10^{8.68}(T_r - B)^2 \quad (2.9)$$

avec :

$$A = 16.25 - 73.85Z_c + 90Z_c^2;$$

$$B = 1.8 - 6.2Z_c;$$

$Z_c$  : facteur de compressibilité critique ;

$T_r$  : température réduite ;

$P_c$  : pression critique ;

$T_v$  : tension de vapeur ;

↳ **Corrélation d'Abrahms [6] :**

Abrahms a proposé pour les hydrocarbures liquides lourds contenant l'azote ou les sulfures, une relation de la forme :

$$\ln T_v = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (2.10)$$

A, B, C, D, E étant des paramètres définis de la façon suivante :

$$A = \ln \left( \frac{R}{V_w} \right) + \left( S - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{E_0}{R} \right) - \ln[(S-1)] + \ln \alpha$$

$$B = \frac{-E_0}{R}; C = \frac{3}{2} - S; D = \frac{S-1}{E_0/R}; E = \frac{(S-3)(S-1)}{2(E_0/R)^2}$$

avec :

$V_w$  : volume de Vander Walls ;

$E_0$  : enthalpie de vaporisation d'un hydrocarbure liquide à  $T_0$  ;

$S$  : nombre d'oscillation équivalente par molécule ;

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 82.03 \text{ cm}^3 \text{ atm/g.mole.K}$ )

$E_0/R$  : exprimé en Kelvin ;

$\alpha$  : constante universelle égale à 0.0966 quand  $T_v$  est en atmosphère et la température  $T$  en Kelvin.

Les trois paramètres fondamentaux  $V_w$ ,  $S$  et  $E_0/R$  ont une signification physique, ils reflètent la taille, la grosseur et les forces intermoléculaires de la molécule et ils sont calculés par les contributions de groupe. L'erreur commise varie de 1 à 28% à 200 torr, et de 0 à 30% à 760 torr.



↳ **Corrélation de Hermesen [6] :**

Hermesen propose une corrélation empirique donnant la tension de vapeur des n-alcanes.

$$T_v = 5.78.10^5 \exp\left(\frac{-4.7222}{T_{760} - 100}\right) \quad (2.11)$$

$$T_{760} = 10000 + 1.38855. T_{10} - 0.0002051 T_{10}^2$$

$T_v$  : tension de vapeur en mmHg.

$T_p$  : température en degrés Kelvin à la pression P mmHg.

↳ **Equation de Miller :**

$$\ln T_{vr} = \frac{-A}{T_r} [1 - T_r^2 + B(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (2.12)$$

Avec :

$$A = 0.4835 + 0.4605h$$

$$h = \frac{T_{reb} \ln\left(101.325 \frac{P_c}{P}\right)}{1 - T_{reb}}$$

$$B = \frac{h/A - (1 + T_{reb})}{(3 + T_{reb})(1 - T_{reb})^2}$$

$T_{vr}$  : pression de vapeur ;

$T_{reb}$  : température réduite égale à  $T/T_c$  ;

$T_r$  : température d'ébullition en Kelvin ;

$T$  : température ;

$T_c$  : température critique.

↳ **Equation de Wagner :**

Wagner propose une équation donnant la pression de vapeur des hydrocarbures à chaîne longue.

$$\ln T_{vr} = \frac{a_1 x + a_2 x^{1/5} + a_3 x^{2.5} + a_4 x^5}{1 - x} \quad (2.13)$$

$$x = 1 - T_r$$

$T_{vr}$  : pression de vapeur réduite égale à  $P_v/P_c$  ;

$P_c$  : pression critique en Mpa ;

$T_r$  : température réduite égale à  $T/T_c$  ;

$T$  : température en Kelvin ;

$T_c$  : température critique en Kelvin ;

$a_1, a_2, a_3, a_4$  : constantes données sur des tables en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la nature de l'hydrocarbure.

↳ **Corrélation de Curl et Pitzer :**

$$\ln T_{vr} = \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)} \quad (2.14)$$

Avec :

$\omega$  : facteur acentrique est définie comme suit :

$$\omega = -\log P_r \text{ (à } T_r = 0.7) - (10)$$

$$\ln P_r^{(0)} = \frac{1}{T_r} [ 5.96346(1 - T_r) + 1.17639(1 - T_r)^{1.5} - 0.559607(1 - T_r)^3 - 1.31901(1 - T_r)^6 ]$$

$$\ln P_r^{(1)} = \frac{1}{T_r} [-4.78522(1 - T_r) + 0.413999(1 - T_r)^{1.5} - 8.91239(1 - T_r)^3 - 4.98662(1 - T_r)^6 ]$$

Ces deux équations ne sont pas valables au point critique ( $P_r = 1.0$  et  $T_r = 1.0$ ).

$P_r$  : pression réduite égale à  $P / P_c$  ;

$P$  : pression en mmHg ;

$P_c$  : pression critique en mmhg ;

$T_r$  : température réduite égale à  $T / T_c$  ;

$T$  : température en degrés Kelvin ;

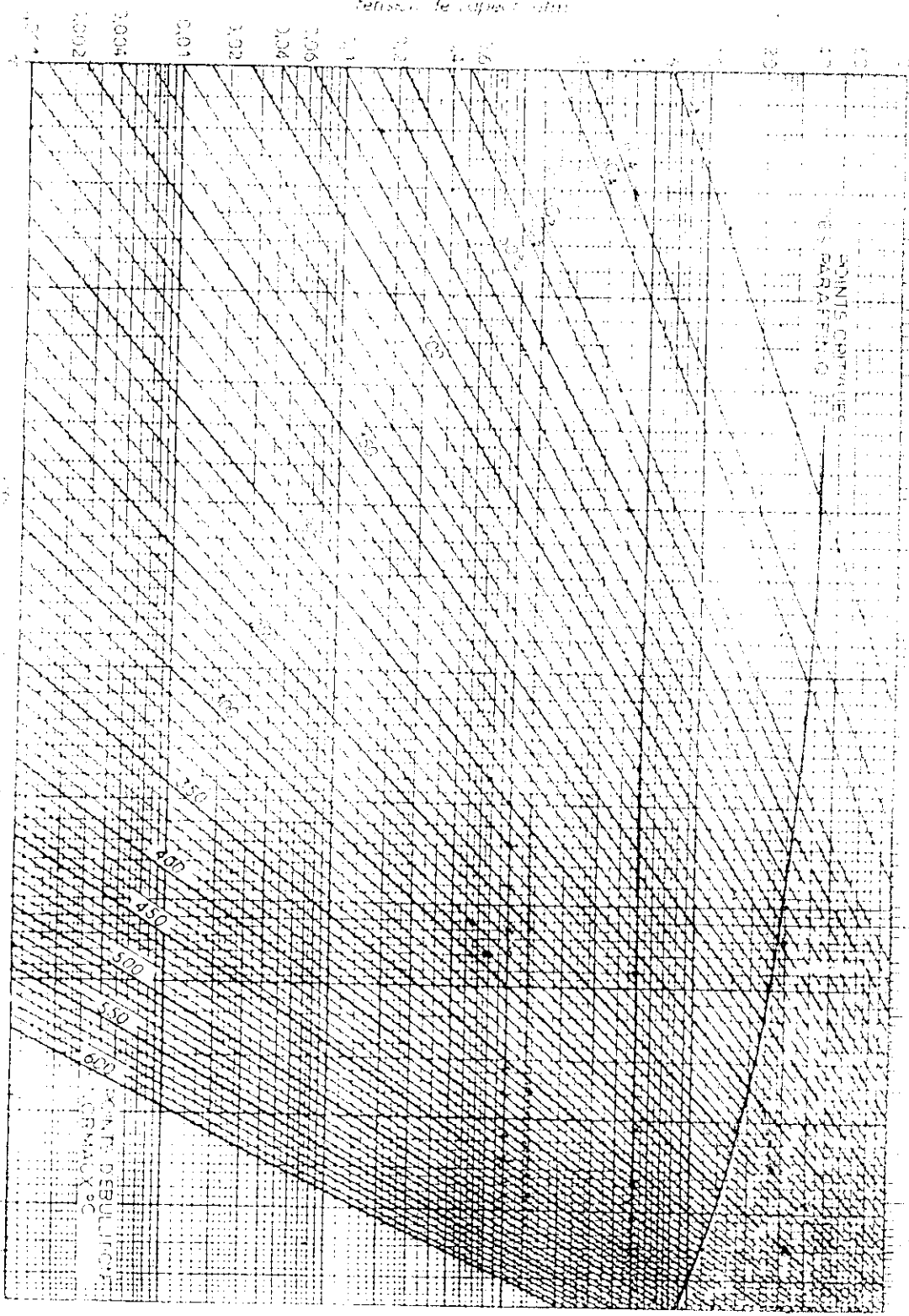
$T_c$  : température critique en degrés Kelvin ;

$T_{vr}$  : tension de vapeur réduite.

↳ **A partir de la Cox – Chart [6] :**

C'est un abaque qui donne la tension de vapeur des paraffines, des naphènes et des aromatiques en fonction de leurs points d'ébullition à une température donnée (voir **figure(2.3)**).

terre, le aspect d'un



POINTS COTÉS  
DES PARAFRÈRES

MAISON DE BUILE  
C. P. M. Y. P. C.

Cette représentation universelle a été établie pour les hydrocarbures paraffiniques ( $K_{uop} = 12$ ) dont les courbes de tension de vapeur sont limitées aux points critiques, cet abaque est également valable pour les hydrocarbures naphthéniques ou aromatiques qui sont représentés par des courbes se plaçant régulièrement à l'intérieur du réseau paraffinique mais dépassant le lieu des points critiques.

Une formule de correction est proposée par Maxwell pour les hydrocarbures ayant un  $K_{uop}$  différent de 12.

$$\Delta T(^{\circ}C) = 1.39(K_{uop}-12) \cdot \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

➤ **Estimation de la tension de vapeur des mélanges de corps purs :**

☞ **Application de la règle d'additivité :**

Qu'il s'agisse d'un mélange d'hydrocarbures purs connus ou de fractions pétrolières complexes, l'additivité des tensions de vapeur vraies met en cause des molécules ; par conséquent il faut pondérer cette propriété en fonction des pourcentages moléculaires de chaque constituant.

$$(T.V.V.)_m = \sum (T.V.V.)_i x_i \quad (2.15)$$

avec :

$(T.V.V.)_m$  : tension de vapeur vraie du mélange à la température  $T$  ;

$(T.V.V.)_i$  : tension de vapeur vraie d'un constituant  $i$  quelconque du mélange à la température  $T$  ;

$X_i$  : fraction molaire de ce constituant  $i$  dans le mélange.

➤ **Estimation de la tension de vapeur des fractions pétrolières :**

Elle peut se mesurer comme celle d'un corps pur. L'étude des équilibres liquide-vapeur définit la tension de vapeur d'un mélange complexe comme étant la pression de bulle de ce mélange à une température donnée. En réalité, on mesure cette tendance par un essai plus simple et qui donne la tension de vapeur REID ou TVR .

1. Pour des domaines de température étroits, nous avons l'expression suivante :

$$\log T_v = \sum_{i=0}^6 A_i (X^i) \quad (2.16)$$

$T_v$ : tension de vapeur en pounds/inch<sup>2</sup> absolu.

$$\begin{aligned} A_0 &= 5.32159 ; A_1 = -4615.5003 ; A_2 = 2.6174539 \cdot 10^6 ; \\ A_3 &= -1.6013485 \cdot 10^9 ; A_4 = 4.3264211 \cdot 10^{11} ; A_5 = 5.2576461 \cdot 10^{13} ; \\ A_6 &= 2.27744129 \cdot 10^{15} ; \end{aligned}$$

$$X = \frac{T_{eb}/T - 0.0002867(T'_{eb})}{748.1 - 0.2145(T'_{eb})}$$

$T'_{eb}$  = température normale d'ébullition corrigée à Kuop = 12 en °R ;

T : température absolue en °R.

$$\delta T = T_{eb} - T'_{eb} = 2.5.f.(Kuop - 12).logTV/14.74$$

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

f : facteur de correction ;

f = 1 pour  $T_{eb} > 400$  °F ;

f = 0 pour  $T_{eb} < 400$  °F ;

$$F = \frac{T_{eb} - 659.7}{200} \text{ pour } 200 < T_{eb} < 400;$$

Kuop : facteur de caractérisation de Watson.

2. La tension de vapeur d'une fraction pétrolière peut être estimée à partir de la « Cox-Chart », en substituant à la température d'ébullition la température mean average de la fraction pétrolière .

### 3. La loi d'additivité :

Dans le cas où, nous disposons de la composition en paraffines, naphènes et aromatiques de la fraction pétrolière, nous pouvons appliquer la loi d'additivité :

$$T_V = X_P T_{VP} + X_N T_{VN} + X_A T_{VA} \quad (2.17)$$

$X_P$ ,  $X_N$  et  $X_A$  : composition molaire en paraffine , naphène et aromatique.

$T_{VP}$ ,  $T_{VN}$  et  $T_{VA}$  : tension de vapeur calculée par la corrélation de Kitous-Chitour, et ce en supposant que la fraction pétrolière est une paraffine, naphène et un aromatique .

(P) :

$$T_{VP} = -2.08902370568.10^{-8}.T_{eb}^5 + 1.348054516558.10^{-5}.T_{eb}^4 - 0.00428694272772.T_{eb}^3 + 0.64132280102.T_{eb}^2 - 50.2154768091.T_{eb} + 1666.57628855 \quad (2.18)$$

(N) :

$$T_{VN} = -2.82436425489.10^{-8}.T_{eb}^5 + 1.93311131892.10^{-5}.T_{eb}^4 - 0.0053379807742.T_{eb}^3 + 0.7545484335.T_{eb}^2 - 55.75573825391.T_{eb} + 1765.35728425 \quad (2.19)$$

(A) :

$$T_{VA} = 1.18767564175.10^{-6}.T_{eb}^4 + 0.000781776020739.T_{eb}^3 - 0.195813865693.T_{eb}^2 - 22.2462726255.T_{eb} + 973.599203953 \quad (2.20)$$

## I.2. La température d'ébullition :

### **I.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.

### **I.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 [16] .

### **I.2.3. Corrélations :**

#### ➤ **Estimation des températures d'ébullition des corps purs [6]:**

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

#### ☞ **Equation de Sudgen [6] :**

$$T_b = (637(R_d)+B)/[P] \quad (2.21)$$

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.

#### ☞ **Equation de Stiel-Thodos [6]:**

Elle est valable pour les hydrocarbures aliphatiques saturés.

$$T_b = 1269 - 1163 / (1 + 0.0742(N)^{0.85}) \quad (2.22)$$

avec :

$T_b$  : température d'ébullition normale (K).

N : nombre d'atomes de carbone dans le composé.

↳ **Equation de Kreglewski-Zwolinski [6] :**

Cette équation empirique est valable pour la famille des n-alcanes.

$$\ln (1071.28-T_b) = 6.97596-0.116307.N^{2/3} \quad (2.23)$$

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

Le maximum de déviation atteint est de 0 ,1%

↳ **Corrélation de ZidelKheir-Chitour [6]:**

$$T_b = (T_b)_6 + P (1-K^{(N-6)}) \quad (2.24)$$

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

$T_b$  : température d'ébullition ( $^{\circ}C$ ).

$P, K$  : 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 :

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

Famille	paraffines	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
<b>K</b>	0.9489519	0.945127	0.947521	0.9462879
<b>P</b>	535.3766	523.1084	533.0441	508.363

➤ **Estimation des températures d'ébullition des mélanges de corps purs [6] :**

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

$$T_{bmél} = \sum X_i T_{bi} \quad (2.25)$$

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

➤ **Estimation des températures d'ébullition des fractions pétrolières [16],[6]:**

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

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

↳ **Additivité :**

$$T_{\text{mav}} = T_{\text{mavp}} \cdot X_p + T_{\text{mavu}} \cdot X_n + T_{\text{mava}} \cdot X_a \quad (2.26)$$

↳ **Riazi et Daubert :**

$$T_{\text{mav}} = a \cdot \exp(b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2) \cdot \theta_1^e \theta_2^f \quad (2.27)$$

( $\theta_1, \theta_2$ ) couples de paramètres tels que (M,I); (M,CH) et (M, SpGr) dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, d, e et f.

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

$$T_{\text{mav}}(^{\circ}\text{R}) = (K_{\text{nop}} \cdot \text{SpGr})^3 \quad (2.28)$$

**I.3. La chaleur latente de vaporisation :**

**I.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 [9] .

**I.3.2. Fondement thermodynamique [6] :**

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, elle peut se réaliser de deux façons :

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



A partir de l'équilibre liquide-vapeur, il est possible de déduire l'enthalpie de vaporisation à une température donnée et à pression constante, comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et l'enthalpie du liquide à cette même température, comme indiqué sur la (figure(2.4)). De plus l'enthalpie de vaporisation diminue avec l'élévation de la température et s'annule au point critique.

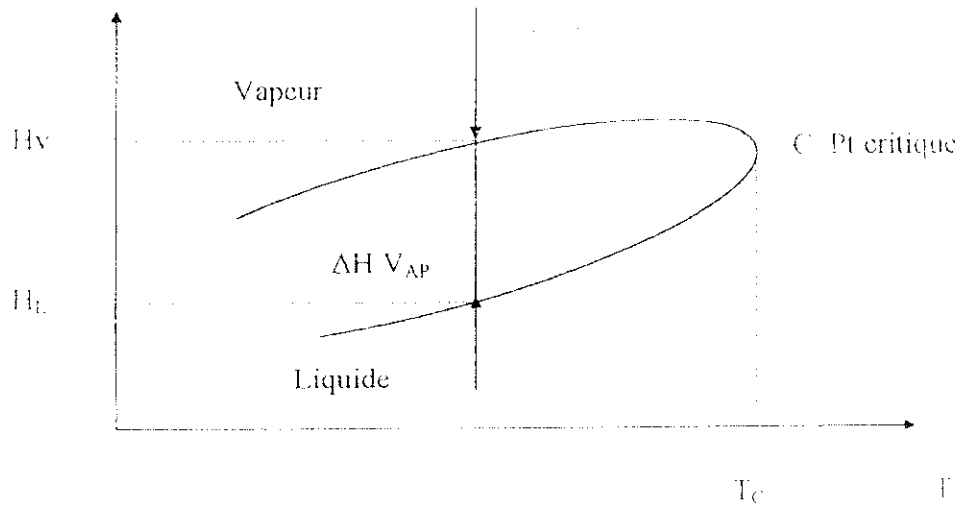


Fig (2.1) : Détermination de la chaleur de vaporisation [7]

### 1.3.3. Corrélations :

➤ Estimation de la chaleur latente de vaporisation des corps purs [6]:

↳ Relation de Clapeyron :

$$\Delta H_v = RT (-\ln P_v) + \text{Cte.} \quad (2.29)$$

↳ Equation de Kistia Kuwsky [6] :

$$\Delta H_{\text{veb}} / T_{\text{eb}} = \Delta S_{\text{veb}} = 8.75 + R \ln T_{\text{eb}} \quad (2.30)$$

$T_{\text{eb}}$  en °K,  $\Delta S_{\text{veb}}$  en cal/g.mol,  $R=1.98$  cal/g.mol et  $\Delta H$  en cal/g.mol

↳ Corrélation de Pitzer [6] :

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

$$d \ln P_{\text{vap}} = (\Delta H_v / RT_c \Delta Z_v) d(1/T_r) \quad (2.31)$$

D'où la corrélation suivante :

$$\Delta H_v / RT_c = 708(1-T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1-T_r)^{0.456} \quad (2.32)$$

↳ **Corrélation de Riedel [6] :**

$$\Delta H_v = 1.095RT_c [T_{br}(\ln P_c - 1) / (0.930 - T_{br})] \quad (2.33)$$

Avec :

- $T_c$  : la température critique (K)
- $T_{br}$  : la température d'ébullition réduite ;
- $P_c$  : la pression critique (atm) ;
- $P_{vap}$  : la pression de vaporisation ;
- $H$  : la chaleur latente de vaporisation ;
- R la constante des gaz parfaits ;
- Z : le facteur de compressibilité ;
- $\omega$  : le facteur acentrique.

➤ **Estimation de la chaleur latente de vaporisation des mélanges de corps purs [6]:**

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

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

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

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

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

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

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

$X_i$  est la fraction molaire.

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

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

➤ **Estimation de la chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières [6] :**

↳ **La loi des états correspondants :**

↳ **Règle de Maxwell :**

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

↳ **Abaque de Adler et Hall :**

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

↳ **Abaque de Waston et Hougen:**

Waston et Hougen donnent un abaque donnant la chaleur de vaporisation en Btu/Lb en fonction de la température d'ébullition molaire et de la masse molaire et de la densité; la pente de la courbe de distillation peut aussi être utilisée avec la masse et permet d'atteindre la chaleur de vaporisation .

Généralement, les pentes ASTM sont les suivantes:

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

## II. Les propriétés critiques :

### II.1. Fondement thermodynamique :

Les propriétés critiques sont des caractéristiques physiques des corps purs. La température et la pression critiques définissent le point limite supérieur de la courbe de tension de vapeur, au-delà duquel le changement de phase n'est plus observé. En ce point, la densité et la composition des deux phases liquide 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.

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

L'isotherme passant par le point critique "C" présente un point d'inflexion, souvenir d'un palier de liquéfaction évanescant. 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 équations constituent le critère de stabilité thermodynamique auquel doivent obéir toutes les équations d'état [5].

## II.2. Mesures expérimentales :

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

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

Comme la détermination expérimentale de ces propriétés nécessite un appareillage coûteux, et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations pour les estimer [13].

### II.3. Corrélations :

#### ➤ Estimation des propriétés critiques des corps purs :

##### II.3.1. Température et pression critiques :

###### ↳ Température critique :

###### ↳ Méthode de Nokay (1959) :

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

$$\text{Log } T_c = A + B \cdot \log(\text{SpGr}) + C \cdot \log T_b \quad (2.34)$$

Où :

$T_c$  : température critique (K) ;

$T_b$  : température d'ébullition (K) ;

SpGr : specific gravity 60 °F/ 60 °F ;

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

###### ↳ Méthode de Lee-Kesler (1976) :

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

$$T_c = 341.7 + 811 \cdot \text{SpGr} + (0.4244 + 0.1174 \cdot \text{SpGr}) T_b + (0.4669 - 3.263 \cdot \text{SpGr}) \cdot 10^5 / T_b \quad (2.35)$$

Avec :

$T_c$  : température critique (°R)

$T_b$  : température d'ébullition (°R)

SpGr : specific gravity 60 °F/ 60 °F ;

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 0,7 % et 3,2 % respectivement.

###### ↳ Méthode de Zidelkheir-Chitour (1993) :

Une corrélation a été élaborée sur la base des contributions du groupe CH<sub>2</sub> dans les propriétés physiques :

$$T_c = T_c(7) + P(1 - K \cdot (N - 7)) \quad (2.36)$$

Avec :

$T_c$  : température critique (K) ;

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

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

N : nombre d'atomes de carbone.

**Tableau (2.2): Valeurs des constantes K et P d'après Zidelkheir-Chitour.**

	Paraffines	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
<b>K</b>	0,9138118	0,9330062	0,9176653	0,9216416
<b>P</b>	336,1488	362,7049	332,2955	310,391

↳ Pression critique :

↳ Méthode de Lee-Kesler (1976) :

Lee-Kesler propose l'équation suivante :

$$\ln P_c = 8.3634 - (0.566/SpGr) - (0.24244 + (2.2898/SpGr) + (0.11857/SpGr^2)) \cdot 10^{-3} \cdot T_b + (1.4685 + (3.648/SpGr) + (1.6977/SpGr^2)) \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3 \quad (2.37)$$

Avec :

$P_c$  : pression critique (psia).

$T_b$  : température d'ébullition (°R).

SpGr : specific gravity 60°F/60°F

Les pourcentages de déviation moyenne et maximale par rapport à l'expérience sont de 4 et 12,4 % respectivement.

↳ Méthode de Watanasiri, Owens et Starling (1985) :

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

$$\ln p_c = 3.9543 + 0.70682 \cdot (T_c/V_c)^{0.8} - 4.8400 \cdot M/T_c - 0.15919 \cdot T_b/M \quad (2.38)$$

Avec :

$P_c$  : pression critique (atm).

$T_c$  : température critique (K).

$V_c$  : volume critique (cm<sup>3</sup>/gmol).

M : masse moléculaire.

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

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

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

$$P_c = P_c(6) - P(1-K.(N-6)) \quad (2.39)$$

Où :

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

➤ **Estimation des propriétés critiques des mélanges de corps purs [6] :**

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

$$T_{Cm} = \sum T_{Ci} / (1 + 1/x_i \sum A_{ij} \cdot x_j) \quad (2.40)$$

$$T_{Cm} = T_{C1} / (1 + A_{12} \cdot x_2/x_1) + T_{C2} / (1 + A_{21} \cdot x_1/x_2) \quad (2.41)$$

Avec :

$T_{Cm}$ : température critique du mélange (°R);  $T_{Ci}$ : température critique du constituant i (°R),  
 $x_i$ : fraction molaire du constituant i dans le mélange,  
 $A_{ij}$ : coefficient propre à chaque paire de molécules i et j.

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

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

↳ **Méthode de Kreglewski (1969) :**

Kreglewski propose une relation faisant intervenir le facteur acentrique :

$$P_{Cm} = P_{PC} [5.808 + 4.93 (\sum x_i w_i) I(T_{Cm} - T_{Pc})] \quad (2.42)$$

Avec :

- $P_{Cm}$  : pression critique du mélange (psia),
- $P_{Pc}$  : pression pseudo-critique du mélange (psia),
- $T_{Cm}$  : température critique du mélange (°R),
- $T_{Pc}$  : température pseudo- critique du mélange (°R),
- $w_i$  : facteur acentrique du constituant i,
- $x_i$  : fraction molaire du constituant i.

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

➤ **Estimation des propriétés critiques des fractions pétrolières [13] :**

↳ **Température critique :**

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

↳ **Lee - Kesler :**

$$T_c = 341.7 + 811 \cdot \text{SpGr} + (0.4244 + 0.1174 \cdot \text{SpGr}) T_{\text{mav}} + (0.4669 - 3.2623 \cdot \text{SpGr}) 10^5 / T_{\text{mav}} \quad (2.43)$$

Avec :

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

↳ **Riazi et Daubert (1980) :**

$$T_c = 24.2787 \cdot T_{\text{mav}}^{2.3125} \cdot \text{SpGr}^{2.3201} \quad (2.44)$$

Avec :

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

↳ **Pression critique :**

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

↳ **Riazi et Daubert (1980) :**

$$P_c = 3.12281 \cdot 10^9 \cdot T_{\text{eb}}^{-2.3125} \cdot \text{SpGr}^{2.3201} \quad (2.45)$$

↳ **Penn-State :**

$$P_c = 3.4824 \cdot 10^9 \cdot \text{SpGr}^{2.4853} \cdot T_{\text{eb}}^{-2.1177} \quad (2.46)$$

**II.3.2. Facteur Acentrique [13]:**

**II.3.2.1. 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  $T_r = 0.7$  sur la courbe d'équilibre liquide - vapeur.



### II.3.2.2. Corrélations:

#### ➤ Estimation du facteur acentrique :

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

#### ↳ Lee-Kesler (1976) :

$$\omega = \frac{-\text{Ln}P_c - 5.92714 + 6.09648.0^{-1} + 1.28862.\text{Ln}\theta - 0.169347.0^6}{15.2518 - 15.6875.0^{-1} - 13.472.\text{Ln}\theta + 0.43577.0^6} \quad (2.47)$$

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

#### ↳ Edmister :

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \log P_c - 1 \quad (2.48)$$

#### ↳ Skander, Souahi et Chitour :

$$\omega = a + bN_c + cN_c^2 + dN_c^3 + eN_c^4 \quad (2.50)$$

avec :  $N_c$  : nombre d'atomes de carbone

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

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

## III. 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 [16].

### III.1. La densité à 20°C :

#### III.1.1. Définition et normes [4] :

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

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

$$d_4^{20} = \text{Poids d'un volume de produit à 20° C} / \text{Poids du même volume d'eau à 4°} \\ = \rho / \rho_{\text{eau}} \quad (2.51)$$

$\rho$  : est la masse volumique (density en anglais).

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

$$^\circ\text{API} = (141.5 / \text{SpGr } 60/60^\circ\text{F}) - 131.5 \quad (2.52)$$

### III.2. La tension superficielle [4] :

#### III.2.1. Définition :

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité  $\delta S$ , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie  $\delta GS$ . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée « tension superficielle » que nous avons noté TS et est exprimée en ergs/cm<sup>2</sup>, ou en dyne/cm ; elle s'écrira alors :

$$\text{TS} = (\delta GS / \delta S)_{T,P} \quad (2.60)$$

Où :

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

#### III.2.2. Mesure expérimentale :

De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa mesure expérimentale parmi lesquelles nous citons les méthodes suivantes :

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

## IV. Les propriétés optiques :

### IV.1. Indice de réfraction :

#### IV.1.1. Définition [17] :

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

$$n = \frac{\sin(r)}{\sin(i)} = \text{cte} \quad (2.68)$$

avec:

n : indice de réfraction.

#### IV.1.2. Mesure expérimentale [4] :

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

$$n_d^t = n_d^{t_0} - 4.10^{-4} \times (t - t_0) \quad (2.69)$$

Avec :

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

### IV.2. Indice de corrélation :

#### IV.2.1. Définition [4] :

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

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 1} \quad (2.77)$$

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

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

## V. Propriétés 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 .

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

### V.1. La chaleur spécifique :

#### V.1.1. Définition [6] :

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  $C_v$ .

$$c_p = (\Delta H / \Delta T)_p \quad (2.81)$$

$$c_v = (\Delta U / \Delta T)_v \quad (2.82)$$

H est l'enthalpie

U est l'énergie interne.

## VI. 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 .

### VI.1. Facteur de caractérisation Kuop :

#### VI.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 :

$$Kuop = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{SpGr} \quad (2.87)$$

Avec :

$T_{eb}$  : 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 [4].

## **VI.2. Point d'aniline :**

### **VI.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 naphthènes ont les points d'aniline intermédiaires.

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

### **VI.2.2. Mesures expérimentales [4] :**

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 10cm<sup>3</sup> 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.

## **Chapitre III:**

**Méthodes de contribution de groupes.**

## I. Introduction :

### I.1. Généralités sur les méthodes de contribution de groupes [11] :

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue (n-paraffines, alkyls aromatiques, alcools primaires,...) avec la longueur de la chaîne est un fait d'expérience qui conduit tout naturellement à décomposer la valeur de cette propriété en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule ; cette correspondance étant établie, on est alors en mesure de prédire les valeurs prises par la propriété considérée pour des édifices moléculaires nouveaux, construits à partir des mêmes groupes.

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

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

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

On devra par ailleurs tenir compte, dans la mesure du possible, de « l'effet de proximité » : les groupes constitutifs d'une molécule ne sont pas isolés, et une définition trop succincte, qui négligerait l'influence exercée par le voisinage, conduirait à des erreurs importantes. On conçoit, par exemple, que les groupes hydroxyles des  $\alpha\omega$ -diols ne sont indépendants et comparables à ceux caractérisant les alcools, que s'ils sont séparés par plusieurs groupes  $\text{CH}_2$ .

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

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

Enfin, ces caractères généraux de l'édifice moléculaire (volume, forme, structures cycliques) ne sont pris en compte que de manière indirecte ; ainsi l'extrapolation aux longues chaînes se révèle, quand elle peut être confrontée aux données expérimentales, souvent imprécise, parfois aberrante.

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

Le principe de ces méthodes postule que chaque liaison, atome ou groupement d'atomes 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 de ces méthodes dépend fortement des données expérimentales des propriétés des corps purs utilisées pour déterminer les valeurs des contributions de groupes [16].

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

## **1.2. Fondement thermodynamique [13] :**

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

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

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



La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \varepsilon_i$$

où  $n_i$  représente le nombre de moléculaires occupant le niveau  $\varepsilon_i$ .

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

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i/KT}$$

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

$$U - U_0 = RT^2 (d \ln Q / dT)$$

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

$$Q(\text{totale}) = Q(\text{translation}) \times Q(\text{rotation}) \times Q(\text{vibration})$$

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

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

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

## **II. Etablissement d'une nouvelle corrélation de contribution de groupes pour la prédiction de la tension de vapeur :**

### **II.1. Introduction :**

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

De plus, la plupart des méthodes existantes ont présenté des insuffisances, tels que leur échec à prédire correctement les propriétés des isomères d'une part et, d'autre part, celles des hydrocarbures à nombre de carbone élevé. Nous avons dans le cadre de notre étude, tenté de remédier à cela en proposant une nouvelle méthode de contribution de groupes pour l'estimation de la tension de vapeur des hydrocarbures purs. Nous avons par la suite appliqué les équations établies aux mélanges de composition connue et à quelques fractions pétrolières

Pour mettre au point ces corrélations, nous avons adopté la démarche suivante :

### **II.2. Démarche Suivie :**

#### **II.2.1. première étape : Collecte des données**

Cette étape a consisté en la collecte des données de la tension de vapeur 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 données des constantes A, B et C de l'équation d'Antoine concernant les hydrocarbures de type normales paraffines, iso-paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques..

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

### II.2.2. deuxième étape : Définition des groupements structuraux

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

- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>2</sub> -				caractéristiques des normales paraffines.
- CH <	> C <				caractéristiques des paraffines ramifiées.
=CH <sub>2</sub>	-CH	=C <	=C=		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'aucune distinction n'a été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu'il est présent dans un cycle. Ainsi par exemple, la même contribution est attribuée au groupement =CH- dans le 1-hexène et du cyclohexène, de même pour le groupement =CH- dans le 1-hexane et dans le benzène.

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

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

### II.2.3. troisième étape : Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée

Une fois les données des constantes d'Antoine disponibles et les groupements chimiques bien définis, nous avons procédé à l'élaboration des corrélations de contribution de groupes.

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

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

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

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 termes correctifs.

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

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

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

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

Où  $\theta$  représente le paramètre d'Antoine (A, B ou C), MM la masse molaire,  $T_{eb}$  la température d'ébullition et  $p$  une constante dont la valeur est obtenue également par régression.

Les vingt (20) 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 leur performances évaluées par le biais des écarts moyens enregistrés par rapport aux valeurs de base de données 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 (3.1)** suivant. Le but de cette opération est de tester différentes formes mathématiques pour sélectionner ensuite celle qui fournit l'écart le plus faible par rapport à la référence.

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

### II.3. Les équations proposées pour le calcul de la tension de vapeur :

#### II.3.1. La méthode proposées pour le calcul de la tension de vapeur :

Les données de la tension de vapeur des hydrocarbures purs ont été obtenues indirectement à partir des valeurs des constantes A, B et C de l'équation d'Antoine. Ces dernières ont été recueillies de la banque de donnée IRC. L'équation d'Antoine est de la forme:

$$\text{Log}(T_v) = A - \frac{B}{T + C}$$

Où  $T_v$  est exprimée en bars et la température  $T$  en °C.

Nous avons alors appliqué la procédure de régression décrite précédemment sur les constantes A, B et C. Les déviations absolues moyennes enregistrées par les 20 équations découlant de la forme généralisée de la corrélation de contribution de groupes sont regroupées dans les **tableaux (3.2),(3.3),(3.4)** respectivement pour les constantes A, B et C.

#### ↳ La constante A :

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

	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcyne	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Nb. Pts.	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C <sub>1</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>22</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>32</sub>	
Eq1	3,7	1,5	2,4	3,2	13,4	1,1	4,2
Eq3	3,7	1,5	2,4	3,2	11,7	2,6	4,1
Eq4	4,0	1,8	2,8	3,0	5,4	3,2	3,3
Eq5	3,8	2,6	3,4	4,1	6,0	4,2	3,9
Eq6	3,7	1,5	2,4	3,2	13,4	2,6	4,3
Eq7	3,7	1,6	3,6	6,0	25,3	4,0	7,3
Eq8	3,7	1,5	2,4	3,2	11,8	2,6	4,1
Eq9	4,0	1,8	2,8	3,0	5,4	3,2	3,3
Eq10	7,8	2,6	3,4	4,1	5,7	4,2	4,1
Eq11	3,7	1,6	2,3	2,8	2,2	3,2	2,4
Eq12	0,2	1,7	2,3	3,0	7,6	2,8	3,1
Eq14	3,5	1,8	2,8	2,8	5,3	3,0	3,1
Eq15	3,6	1,9	2,7	2,7	3,9	2,8	2,9
Eq16	3,7	1,6	2,3	2,7	2,1	4,0	2,5
Eq17	3,4	1,4	2,2	3,1	15,8	2,9	4,7
Eq19	3,5	1,8	2,8	2,9	5,4	3,0	3,2
Eq20	3,6	1,9	2,7	2,7	4,0	2,8	2,9

↳ La constante B :

**Tableau(3.3):** Ecartes moyens (AAD%) enregistrés par la corrélation de contribution de groupes établie pour l'estimation la constante B.

	n-paraffines	i-paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Nb. Pts.	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C <sub>1</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>22</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>32</sub>	
Eq1	9,8	4,0	5,3	12,6	15,6	6,3	8,2
Eq2	6,2	3,1	4,4	8,1	6,6	5,2	5,3
Eq3	12,8	5,5	7,1	14,8	21,3	6,4	10,6
Eq4	6,5	3,0	4,5	7,0	8,6	4,1	5,4
Eq5	6,2	2,5	3,7	7,7	13,2	4,1	5,9
Eq6	9,8	4,0	5,3	12,6	15,6	6,3	8,2
Eq7	6,2	3,1	4,4	8,1	6,6	5,2	5,3
Eq8	12,8	5,5	7,1	14,8	21,3	6,4	10,6
Eq9	6,5	3,0	4,5	7,0	8,1	4,1	5,3
Eq10	6,2	2,5	3,7	7,7	12,9	4,1	5,8
Eq11	6,5	2,9	4,4	10,3	7,7	5,8	5,8
Eq14	6,4	2,9	4,5	7,1	8,2	4,1	5,3
Eq15	6,1	2,0	3,7	6,5	13,6	5,3	5,9
Eq16	6,8	2,9	4,5	10,6	8,1	5,8	6,0
Eq18	7,4	3,2	7,4	9,3	4,6	4,4	6,3

↳ La constante C :

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

	n-Paraffines	i-Paraffines	Oléfines	Alcynes	Naphtènes	Aromatiques	AAD (%)
Nb. Pts.	29	59	169	60	73	46	436
Intervalle	C <sub>1</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>20</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>22</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>32</sub>	
Eq 1	6,2	1,5	2,0	7,3	6,1	4,3	3,9
Eq 2	5,0	1,4	2,0	8,6	5,8	4,0	3,8
Eq 3	4,6	1,3	2,1	9,7	5,7	3,9	4,0
Eq 4	2,2	2,5	8,2	16,0	10,7	14,6	10,6
Eq 5	7,2	1,4	3,6	12,3	5,5	5,9	5,4
Eq 8	4,6	1,3	2,1	9,7	5,6	3,9	4,0
Eq 10	7,2	1,4	3,6	12,3	6,1	5,9	5,4
Eq 11	5,9	1,5	2,1	7,2	6,2	4,7	3,9
Eq 12	4,9	1,4	1,8	8,6	4,2	4,3	3,6
Eq 13	4,7	1,3	2,1	9,8	5,7	3,9	4,0
Eq 14	8,0	2,3	3,3	13,1	5,9	6,1	5,5
Eq 15	5,8	1,6	2,9	11,9	4,6	4,0	4,6
Eq 16	5,2	1,4	1,9	8,1	5,7	4,4	3,8
Eq 17	4,3	1,2	18,3	11,2	26,1	23,7	17,5
Eq 18	4,8	1,4	2,0	8,7	26,8	4,0	7,4
Eq 20	4,7	1,9	2,8	9,5	5,8	3,9	7,4

A partir des résultats précédents, nous avons sélectionné la meilleure équation pour l'estimation de chacune des trois constantes de l'équation d'Antoine, comme ceci :

- La constante A :

Les résultats présentés dans le **tableau (3.2)** montrent que l'**équation 11** donne le plus faible écart. Ainsi nous l'avons sélectionnée pour la prédiction de la constante A des hydrocarbures purs.

- La constante B :

Les résultats présentés dans le **tableau (3.3)** montrent que l'**équation 2** donne le plus faible écart. Nous l'avons donc retenue de prime abord pour estimer la constante B.

Cependant, lorsque nous avons utilisé les valeurs des constantes B calculées par l'**équation 2** pour évaluer la tension de vapeur des corps purs, nous avons remarqué que pour la famille des naphènes, les écarts par rapport à la référence étaient très importants (de l'ordre de **87%**). Ceci nous a amené à choisir une autre équation pour le calcul de la constante B des hydrocarbures purs. Après avoir testé les différentes équations nous avons sélectionné l'**équation 18**.

- La constante C :

Enfin, Les résultats présentés dans le **tableau (3.4)** ont permis de sélectionner l'**équation 12** pour la prédiction de ce paramètre.

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

Paramètres d'Antoine Equation	La constante A Eq 11	La constante B Eq 18	La constante C Eq 12
p	-	-63,9092083	-299,738977
a	2,58387172	420,005759	-1,00186663
b	-0,06060538	-0,60818556	0,56216358
c	0,87149857	6,18995803	0,56448696
d	-	5,73532969	-
m	0,42108588	0,53503322	-0,93985023
n	-	0,5431346	-
-CH <sub>3</sub>	1,73448109	6,8929.10 <sup>-08</sup>	0,58881853
-CH <sub>2</sub> -	0,75636716	3,00225656	0,03358149
-CH	-0,9873184	4,64458908	-0,53319847
=CH <sub>2</sub>	0,78749818	1,2479	0,58337108
=CH-	1,81648842	3,4797	0,03360072
=C	0,1385746	5,1294	-0,52931349
-C=	-1,48782184	-2,4958	-0,50592033
≡CH	2,08580306	-2,62285892	0,57756608
≡C-	1,19894085	5,98835234	-0,02033247
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,68203245	-2,50632849	0,02835693
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,98559858	-2,1696165	0,01714231



C(CH <sub>3</sub> )	-0,28369857	-0,53634301	0,00139463
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )	-0,20964445	-0,14554333	0,01001172
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,32466983	0,8245687	0,00086289
C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,22998151	-0,49927698	0,00636498
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,89195386	1,95933825	-0,00615629
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,63742143	2,11546287	0,00214125
Cis	-2,38511887	-0,2358	0,00394133
Trans	-2,31242173	-0,2252	0,00336531
Cycle à 3 atomes de carbone	-0,3532746	0,39730384	1,09544406
Cycle à 4 atomes de carbone	57,5354383	-7,82558018	1,14408108
Cycle à 5 atomes de carbone	59,9933031	-0,91096661	1,13920926
Cycle à 6 atomes de carbone	69,6549928	-5,71206385	1,09916428
Cycle à 7 atomes de carbone	70,9047629	-3,1823152	1,14237162
Cycle à 8 atomes de carbone	66,3531013	-6,57751759	1,13863812
Cycle à 9 atomes de carbone	67,2452386	-5,15969758	-
Noyau benzenique	-5,12087861	-7,09716749	1,11700804
substitution Ortho	-0,23831495	0,48980222	0,02177273
substitution Meta	1,01614576	2,61175332	-0,01647284
substitution Para	-0,13884854	1,65184943	-0,01792062
Substitution 1-2-3	1,70279966	5,44540153	0,02007406
Substitution 1-2-4	3,8764572	9,54080649	-0,0477312
Substitution 1-3-5	2,34857692	4,24952067	0,00797373
Substitution 1-2-5	15,6677372	18,196449	-0,69784154
Substitution 1-2-6	0,71817562	3,79185469	0,02447332
Substitution 1-2-4-5	2,17651901	7,00414381	0,03133106
Substitution 1-2-3-4	1,74532704	7,88814775	0,0418774
Substitution 1-2-3-5	2,13139838	7,14964862	0,03289746

Une fois l'étape de la détermination des constantes A,B et C de l'équation d'Antoine achevée, nous avons procédé au calcul de la valeur de la tension de vapeur des hydrocarbures purs.

La température de 37.8 °C a été choisie pour tester notre méthode.

Dans le **tableau (3.6)** nous avons reporté les déviations absolues moyennes enregistrées entre les tensions de vapeur calculées à partir des constantes A,B et C estimées par nos équations et celles données dans la banque TRC .

**Tableau (3.6):** Ecarts enregistrés par notre méthode de calcul de la tension de vapeur.

	n-Paraffines	i-Paraffines	Oléfines	Aleynes	Naphtènes	Aromatiques
<b>Equation proposée</b>	53.3	21.4	43.9	38.4	37.9	51.8

Le **tableau (3.6)** montre que les écarts enregistrés sur les valeurs de la tension de vapeur sont très importants et ce, pour toutes les familles d'hydrocarbures. Dans le but de réduire ces déviations, nous avons procédé à une correction de la nouvelle équation d'Antoine obtenue avec les paramètres A,B et C déterminés par contribution de groupes.

### II.3.2. Première correction concernant le calcul de la tension de vapeur :

Cette étape de l'étude a consisté en un lissage des tensions de vapeurs obtenues par l'équation d'Antoine combinée aux équations de contribution de groupes établies. Pour ce faire, nous avons, au moyen du logiciel de régression « **curve** », corrélé les valeurs de la tension de vapeur obtenues à partir des paramètres d'Antoine donnés dans les tables de la banque TRC en fonction des valeurs de la tension de vapeur calculées cette fois-ci en utilisant les paramètres A, B et C de contribution de groupes.

Les équations obtenues sont données dans le **tableau (3.7)** suivant :

**Tableau (3.7): Nouvelles équations de calcul de la tension de vapeur.**

familles	intervalle	Equation proposée
n-paraffines	C <sub>2</sub> -C <sub>20</sub>	$Y=(a+cx+cx^2+gx^3+ix^4+kx^5)/(1+bx+dx^2+fx^3+bx^4+jx^5)$
i-paraffines	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	$Y=a+b(\ln x)+c/(\ln x)+d(\ln x)^2+e/(\ln x)^2+f(\ln x)^3+g/(\ln x)^3+h(\ln x)^4+i/(\ln x)^4+J(\ln x)^5+k/(\ln x)^5$
oléfines	C <sub>3</sub> -C <sub>15</sub>	$Y=a+bx+cx^{2.5}+dx^3+ee^x$
Alcyne	C <sub>3</sub> -C <sub>15</sub>	$Y=a+bx+cx^2+dx^3+ee^{-x}$
Naphtènes	C <sub>3</sub> -C <sub>17</sub>	$Y=(a+cx^2+cx^4+gx^6+ix^8)/(1+bx^2+dx^4+fx^6+bx^8+jx^{10})$
Aromatiques	C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub>	$Y=(a+c\ln x+e(\ln x)^2+g(\ln x)^3+i(\ln x)^4)/(1+b\ln x+d(\ln x)^2+f(\ln x)^3+b(\ln x)^4+j(\ln x)^5)$

Nous avons dans le **tableau (3.8)** comparé notre nouvelle méthode de calcul de la tension de vapeur avec la corrélation proposée par Lee-Kesler.

**Tableau (3.8): Ecart enregistré par les différentes méthodes de calcul de la tension de vapeur.**

	n-paraffines	i-paraffines	oléfines	Alcyne	Naphtènes	Aromatiques
Equations proposées	4.0	16.2	39.6	25.6	27.4	17.8
Lee-Kesler	67.2	3.0	47.8	-	-	-

L'examen du **tableau(3.8)** montre qu'à l'exception des n-paraffines, nos équations ont donné relativement des écarts élevés par rapport à la référence. Comparativement à l'équation de Lee-Kesler, notre méthode a tout de même fourni de plus faibles déviations, exception faite de la famille des iso-paraffines. Nous avons alors tenté de réduire encore plus les écarts enregistrés par la deuxième méthode en proposant des équations différentes en fonction de l'état physique des hydrocarbures considérés.

### II.3.3. Deuxième correction concernant calcul de la tension de vapeur :

#### Cas des n-paraffines :

**Tableau (3.9):** Les nouvelles équations proposées pour les n-paraffines .

	Intervalle de Température d'ébullition en °K	Première méthode	Deuxième méthode	Troisième méthode	
		AAD %	AAD %	Equation	AAD %
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	[184,547 - 309,215]	65,5	4,1	$y = \frac{(a+cx+ex^2+gx^3+ix^4+kx^5)}{(1+bx+dx^2+fx^3+bx^4+jx^5)}$	0,02
C <sub>6</sub> -C <sub>15</sub>	[341,869 - 543,835]	28,2			2,7
C <sub>16</sub> -C <sub>20</sub>	[560,014 - 616,900]	98,1			8,9

#### Commentaire :

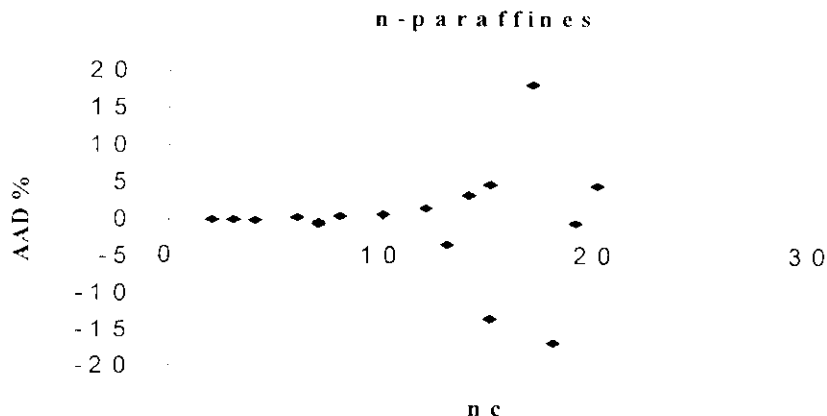
Les résultats précédents du **tableau (3.9)** montrent clairement une amélioration très importante des écarts enregistrés par notre méthode après correction de l'équation d'Antoine par contribution de groupes et ce, quelque soit l'intervalle de températures d'ébullition considéré.

Les paramètres de l'équation proposée pour les n-paraffines sont donnés dans le **tableau (3.10)**

**Tableau(3.10):** Paramètres de l'équation sélectionnée .

paramètres	Eq
<b>a</b>	1,652854674
<b>b</b>	-0,28468064
<b>c</b>	1,593466047
<b>d</b>	-0,00189858
<b>e</b>	0,63314219
<b>f</b>	0,100774687
<b>g</b>	0,12659525
<b>h</b>	0,0313882
<b>i</b>	0,012601313
<b>j</b>	0,002206564
<b>k</b>	0,000496805

**Figure(3.1):** Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les normales paraffines.



**Cas des iso-paraffines :**

**Tableau (3.11):** Les nouvelles équations proposées pour les iso-paraffines .

	Intervalle de température d'ébullition en °K	Première méthode	Deuxième méthode	Troisième méthode	
		AAD %	AAD %	Eq1	AAD %
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	[261,136 - 282,65]	53,7	16,2	$y = \sqrt{(a + b \times (\ln x))}$	8,0
C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	[322,868 - 433,02]	12,9		Eq2 $Y = a + b(\ln x) + c/(\ln x) + d(\ln x)^2 + e/(\ln x)^2 + f(\ln x)^3 + g/(\ln x)^3 + h(\ln x)^4 + i/(\ln x)^4 + J(\ln x)^5 + k/(\ln x)^5$	7,8

**Commentaire :**

S'agissant des iso-paraffines, les écarts obtenus par les nouvelles équations sont nettement plus faibles que ceux obtenus avant correction. De plus, en fractionnant l'intervalle des températures d'ébullition en deux parties, et en proposant une équation propre à chacun des deux intervalles, nous avons réduit encore plus l'écart.

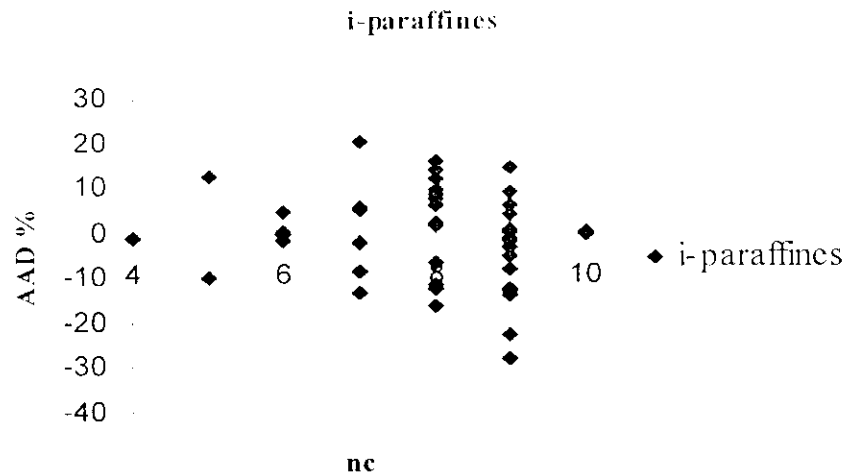
En effet, ce dernier est passé de 16.2% sur l'intervalle C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> à 8.0% et 7.8% respectivement pour les intervalles C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

Les paramètres de l'équation proposée pour les iso-paraffines sont donnés dans le tableau (3.12)

Tableau(3.12): Paramètres des équations sélectionnées.

Paramètres	Eq1	Eq2
a	20,26985706	-0,00186414
b	5,670347406	1,07854982
c	-	-1,90466883
d	-	23,17962136
e	-	2,231922005
f	-	-170,421015
g	-	15,90645266
h	-	187,2079702
i	-	230,2489959
j	-	194,203047
k	-	136,7159407

Figure(3.2): Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les iso-paraffines .



cas des oléfines :**Tableau (3.13):** Les nouvelles équations proposées pour les oléfines .

	Intervalle de température d'ébullition en °K	Première méthode AAD %	Deuxième méthode AAD %	Troisième méthode	
				Eq 1	AAD %
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	[238,8 - 315,172]	72,9	39,6	$Y=a+b(\ln x)+c(\ln x)^2+d(\ln x)^3+e(\ln x)^4+f(\ln x)^5+g(\ln x)^6+h(\ln x)^7+i(\ln x)^8$	2,6
C <sub>6</sub> -C <sub>15</sub>	[315,398 - 540]	42,9		$Y=a+b(\ln x)+c/(\ln x)+d(\ln x)^2+c/(\ln x)^2+f(\ln x)^3+g/(\ln x)^3+h(\ln x)^4+i/(\ln x)^4$	9,9
C <sub>16</sub> -C <sub>30</sub>	[5581 - 721]	23,1		$Y=(a+c(\ln x)+e(\ln x)^2)/(1+b(\ln x)+d(\ln x)^2+f(\ln x)^3)$	3,9

*Commentaire :*

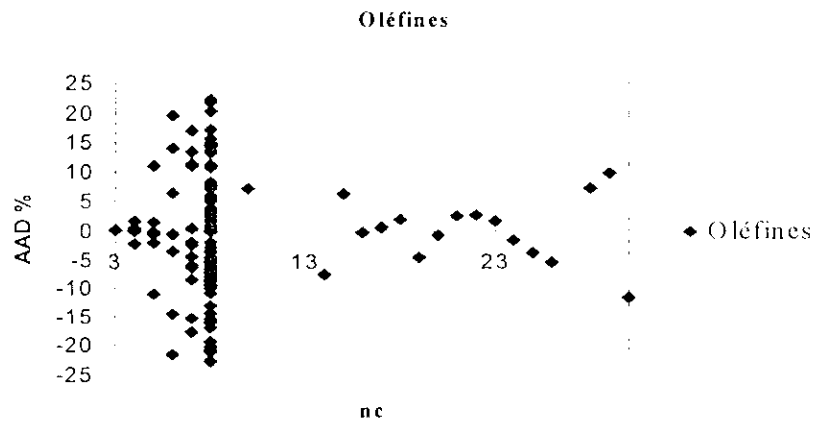
Pour cette famille d'hydrocarbures, les 3 nouvelles équations proposées pour les trois intervalles de températures d'ébullition ont permis de réduire d'une manière très sensible les déviations sur les valeurs de la tension de vapeur, en particulier pour les intervalles C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> et C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>. De plus, ces écarts sont globalement plus faibles que ceux obtenus lorsque l'ensemble des hydrocarbures ont été pris en considération .

Les paramètres de l'équation proposée pour les Oléfines sont donnés dans le **tableau (3.14)**

**Tableau(3.14):** Paramètres des équations sélectionnées.

Paramètres	Eq 1	Eq 2	Eq 3
a	2,755740561	-149,123792	-0,0004088
b	9,081042787	-80,3530143	0,525972126
c	-107,080787	-161,998375	-5,77.10 <sup>-05</sup>
d	-1001,28437	-24,557573	0,095456405
e	677,4332027	-100,563811	-2,07.10 <sup>-06</sup>
f	21220,91349	-3,88258764	0,00619487
g	61842,81082	-33,2812512	-
h	71344,56701	-0,24462439	-
i	29787,54428	-4,52778744	-

**Figure(3.3):** Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les oléfines .



**Cas des Alcyne :**

**Tableau (3.15):** Les nouvelles équations proposées pour les Alcyne .

	Intervalle de température d'ébullition en °K	Première méthode AAD %	Deuxième méthode AAD %	Troisième méthode	
				Eq 1	AAD %
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	[170,45 - 240,89]	55,3	25,6	Eq 1 $Y=a+bx^{1,5}$	0,8
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	[302,1 - 452]	21,0		Eq 2 $Y=(a+cx+ex^2+gx^3+ix^4)/(1+bx+dx^2+fx^3+hx^4+jx^5)$	7,7
C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub>	[468 - 615]	49,2		Eq 3 $Y=a+bx+cx^{1,5}+dx^2(\ln x)+e(\ln x)^2$	9,3

**Commentaire :**

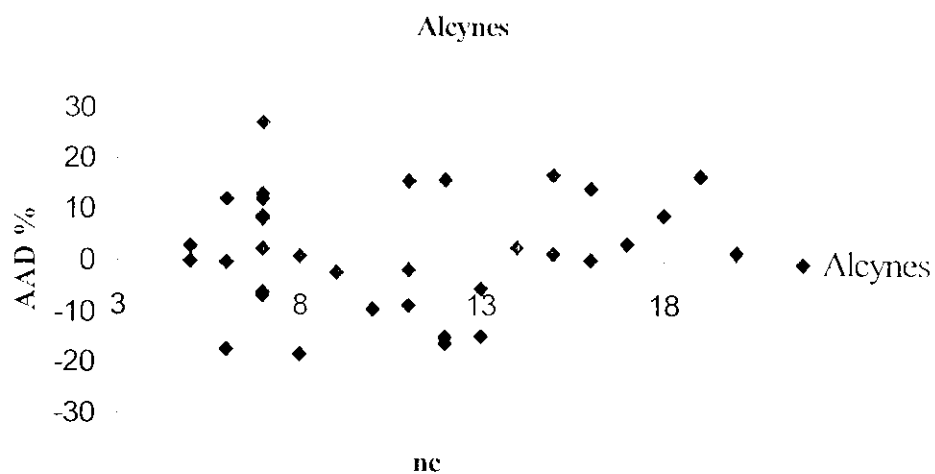
Les trois équations proposées pour le calcul de la tension de vapeur alcynes ont donné relativement de plus faibles écarts aussi bien par rapport à la première méthode établie que par rapport à la deuxième et plus particulièrement sur l'intervalle C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

Les paramètres de l'équation proposée pour les Alcyne sont donnés dans le **tableau(3.16)**

**Tableau(3.16): Paramètres des équations sélectionnées.**

Paramètres	Eq 1	Eq 2	Eq 3
a	1,250096092	-0,00048795	-0,00929484
b	0,836521386	-15,6422926	4,330913652
c	-	1,028190596	-58,1872333
d	-	74,49220942	-64,4601648
e	-	-13,9236108	0,000176247
f	-	-130,983111	-
g	-	53,10812874	-
h	-	105,7593485	-
i	-	-51,1226789	-
j	-	-42,7928849	-

**Figure(3.4): Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les Alcyne .**





Cas des Naphènes :**Tableau (3.17):** Les nouvelles équations proposées pour les Naphènes (cycles renfermant 5 à 9 atomes de carbone).

	Intervalle de température d'ébullition en °K	Première méthode	Deuxième méthode	Troisième méthode		
		AAD %	AAD %	Eq 1	AAD %	
C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>	[240,34 - 374,09]	63,3	27,4	Eq 1 $Y=a+b/(\ln x)+c/(\ln x)^2+d/(\ln x)^3+e/(\ln x)^4+f/(\ln x)^5$		0,6
C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub>	[391,95 - 476,8]	19,6		Eq 2 $Y=a+b(\ln x)+c(\ln x)^2+d(\ln x)^3+e(\ln x)^4+f(\ln x)^5+g(\ln x)^6+h(\ln x)^7+i(\ln x)^8+j(\ln x)^9+k(\ln x)^{10}$		11,1
C <sub>11</sub> -C <sub>17</sub>	[476 - 586,2]	92,5		Eq 3 $Y=a+bx+cx^{2,5}+dx^{0,5}\ln x+c/(\ln x)$		7,1
C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub>	[593 - 652]	69,1		Eq 4 $Y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2)$		14,6

*Commentaire :*

Le **tableau (3.17)** montre, comme pour les autres familles, une réduction très nette des écarts par la troisième méthode, comparativement aux deux premières.

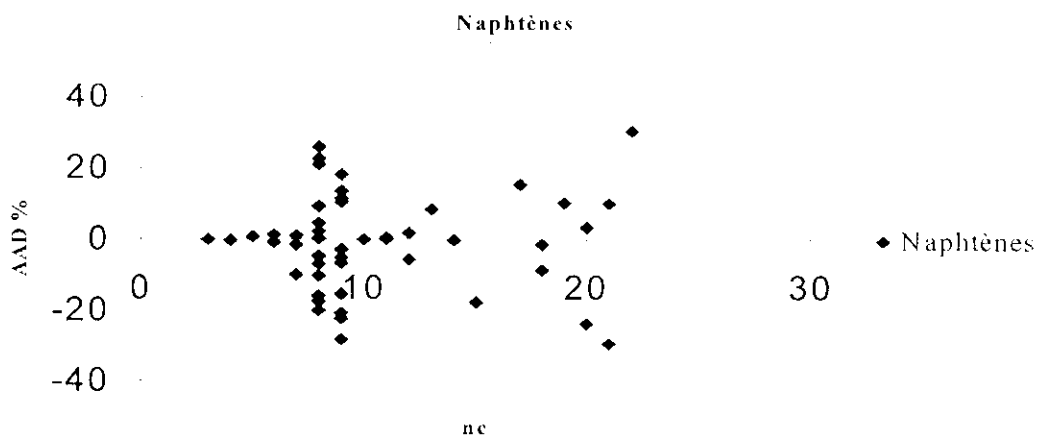
Les paramètres de l'équation proposée pour les Naphènes sont donnés dans le **tableau (3.18)**

**Tableau(3.18):** Paramètres des équations sélectionnées.

Paramètres	Eq 1	Eq 2	Eq 3	Eq 4
a	-0,96365834	2,925163986	-298,503238	-8,06.10 <sup>-05</sup>
b	0,219532453	1,478508904	-5410,88554	-344,614266
c	5,399129346	-2,26924883	-2448,32489	0,526088347
d	2,495586756	0,508466956	744,147564	-0,90666573
e	-2,40260046	1,598657096	-3202,19844	-169,870222
f	-1,36864057	-1,64270975	-	-
g	-	-0,7567701	-	-
h	-	1,944688382	-	-
i	-	1,770067146	-	-

j	-	0,550996389	-	-
k	-	0,060059146	-	-

**Figure(3.5):** Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les Naphtènes .



cas des aromatiques :

**Tableau (3.19):** Les nouvelles équations proposées pour les Aromatiques.

	Intervalle de température d'ébullition en °K	Première méthode	Deuxième méthode AAD %	Troisième méthode		
				Eq 1	AAD %	
C <sub>6</sub> -C <sub>11</sub>	[353,206 - 478]	10,1	11,8	Y=a+b/(lnx)+c/(lnx) <sup>2</sup> +d/(lnx) <sup>3</sup> +e/(lnx) <sup>4</sup> +f/(lnx) <sup>5</sup>	6,2	
C <sub>12</sub> -C <sub>19</sub>	[537 - 614]	68,8		Eq 2	Y=a+bx+cx <sup>1,5</sup> +dx <sup>2,5</sup> +e/(x <sup>2</sup> )	0,05
C <sub>20</sub> -C <sub>24</sub>	[627 - 675,2]	25,7		Eq 3	Y=a+bx+cx <sup>2,5</sup> +dlnx+c/x	0,2

**Commentaire :**

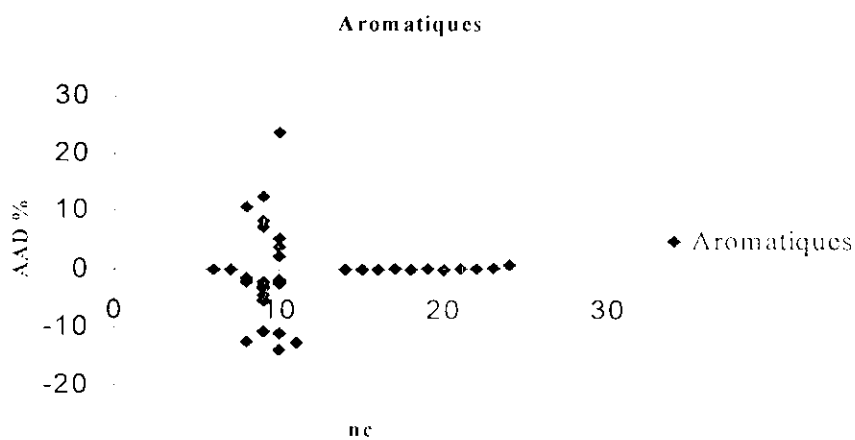
La troisième méthode établie a encore une fois encore amélioré la prédiction de la tension de vapeur des hydrocarbures de type aromatiques.

Les paramètres de l'équation proposée pour les aromatiques sont donnés dans le tableau (3.20)

**Tableau(3.20):** Paramètres des équations sélectionnées.

Paramètres	Eq 1	Eq 2	Eq 3
a	-0,06621207	$1,02 \cdot 10^{-06}$	$-2,12 \cdot 10^{-08}$
b	-1,67745338	-0,35421382	0,358558681
c	-16,8305758	283,7538761	$6,39 \cdot 10^{+08}$
d	-82,0243969	$-2,19 \cdot 10^{+06}$	$-1,06 \cdot 10^{-09}$
e	-190,32446	$-3,87 \cdot 10^{-20}$	$-6,40 \cdot 10^{-19}$
f	-185,526362	-	-

**Figure(3.6):** Représentation graphique des écarts enregistrés par les équations établies pour les Aromatiques .



#### II.4. Conclusion :

Dans cette partie de l'étude, nous avons proposé des équations de contribution de groupes des paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine pour le calcul de la tension de vapeur des hydrocarbures purs de types:

normales paraffines, isoparaffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques. Vu les écarts élevés obtenus par cette méthode, nous avons été amenés à améliorer cette dernière en proposant d'autres équations pour chaque famille. Les équations proposées donnent la tension de vapeur à partir des paramètres d'Antoine calculés par contribution de groupes .

Les équations sélectionnées pour les six familles ont enregistré de faibles écarts par rapport à la tension de vapeur calculée en utilisant l'équation d'Antoine avec les paramètres donnés dans les tables. De plus, ces écarts sont très faibles par rapport à ceux enregistrés par la corrélation proposée par Lee-Kesler .

L'avantage de notre méthode, bien que nécessitant un calcul relativement long, réside dans le fait qu'elle permet de calculer la tension de vapeur des hydrocarbures connaissant seulement leur structure chimique, la connaissance des paramètres de l'équation d'Antoine n'est plus nécessaire, surtout que ceux-ci ne sont pas disponibles dans la littérature pour tous les hydrocarbures.

## Chapitre IV:

**Application des corrélations établies  
au calcul des propriétés  
des mélanges simples  
et  
des fractions pétrolières.**

**I. Introduction :**

L'une des applications des corrélations établies dans le cas des hydrocarbures purs est leur application au calcul de la tension de vapeur moyenne des mélanges simples dont la composition est parfaitement connue, mais également des mélanges plus complexes tels que les fractions pétrolières. Dans ce qui suit, nous avons appliqué les corrélations établies à quelques mélanges et fractions pétrolières (légères, moyennes et lourdes) en admettant l'hypothèse d'additivité.

Les différents calculs ont été effectués en utilisant la troisième méthode.

**II. Application aux mélanges simples :**

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

Pour calculer la tension de vapeur des mélanges de composition connue, nous avons appliqué la règle d'additivité qui consiste à pondérer en pourcentages molaires la tension de vapeur des différents constituants, soit  $T_v = \sum T_{vi} x_i / \sum x_i$  avec  $T_v$  la tension de vapeur du constituant  $i$  obtenu par la corrélation établie et  $x_i$  la fraction molaire dans le mélange. La valeur ainsi calculée est comparée ensuite à la valeur de référence obtenue à partir des tensions de vapeur d'Antoine ainsi qu'à d'autres corrélations recommandées dans la littérature.

**II.1. Mélanges binaires :**

Les mélanges étudiés sont composés des hydrocarbures donnés dans le **tableau (4.1)** suivant :

**Tableau (4.1): Les compositions des mélanges binaires .**

Mélange		
N°	composé1	composé2
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

**Chapitre IV : Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges simples et fractions pétrolières**

<b>M16</b>	Tétradécane	Hexane
<b>M17</b>	Hexane	Décane
<b>M18</b>	Benzène	Toluène
<b>M19</b>	Benzène	Cyclohexane
<b>M20</b>	Heptane	Méthylcyclohexane

Les résultats obtenus lors du calcul des tensions de vapeur des 20 mélanges binaires sont reportés dans le **tableau (4.2)** suivant :

**Tableau (4.2): Comparaison des résultats obtenus pour le calcul de la tension de vapeur des mélanges binaires par les différentes méthodes .**

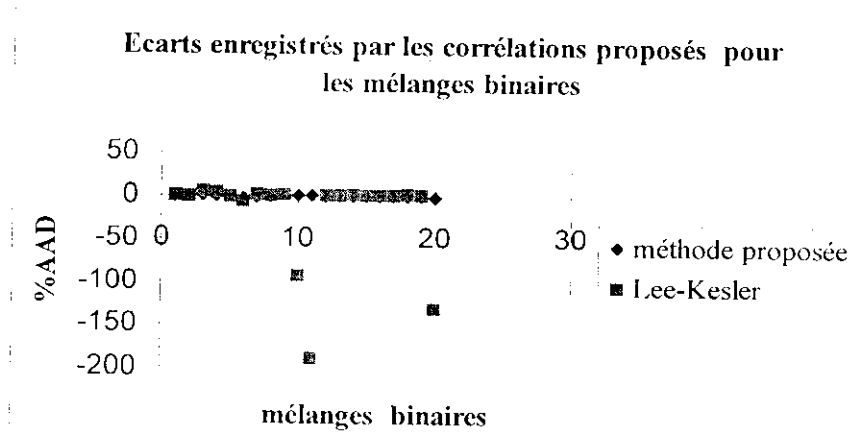
Mélange N°	composition % molaire		valeur de référence	Corrélations proposées	Lee-Kesler	% AAD	
	% molaire1	% molaire2				corrélation proposée	Lee-Kesler
M1	44	56	0,2132	0,2129	0,2095	0,1	1,8
M2	45	55	0,1392	0,1392	0,1384	0,0	0,6
M3	46	54	0,2921	0,2897	0,2766	0,8	5,3
M4	55	45	0,2345	0,2329	0,2242	0,7	4,4
M5	45	55	0,2763	0,2758	0,2746	0,2	0,6
M6	48	52	0,0001	0,0001	0,0001	1,7	5,1
M7	36	64	0,0716	0,0718	0,0699	0,4	2,4
M8	44	56	0,2128	0,2132	0,2099	0,2	1,3
M9	44	56	0,0634	0,0620	0,0618	2,1	2,5
M10	62	38	0,1458	0,1437	0,2806	1,4	92,5
M11	55	45	0,0639	0,0631	0,1848	1,2	189,2
M12	56	44	0,2128	0,2132	0,2099	0,2	1,3
M13	68	32	0,2367	0,2359	0,2331	0,3	1,5
M14	17	83	0,1510	0,1512	0,1479	0,1	2,0
M15	71	29	0,2755	0,2748	0,2710	0,2	1,6
M16	38	62	0,2122	0,2115	0,2090	0,3	1,5
M17	35	65	0,1225	0,1221	0,1206	0,3	1,5
M18	17	83	0,0969	0,0969	0,0950	0,0	2,0
M19	80	20	0,2277	0,2270	0,2238	0,3	1,7
M20	65	35	0,1116	0,1124	0,2576	0,7	130,9
<b>% AAD MOYEN</b>						<b>0,6</b>	<b>22,5</b>

**Commentaire :**

Les écarts enregistrés par notre méthode sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus par Lee-Kesler et ce, pour les vingt mélanges considérés.

Nous avons représenté sur le graphique (4.1) les écarts obtenus pour les mélanges binaires .

**Figure(4.1): Représentation graphique des écarts obtenus par notre méthode et la méthode de Lee-Kesler pour les mélanges binaires.**



**II.2. 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 (4.3): Les compositions des mélanges ternaires.**

N°	Mélange		
	composé1	composé2	composé3
M1	Hexane	Heptane	Nonane
M2	Hexane	Tridécane	Dodécane
M3	Cyclohexane	Benzène	Hexane
M4	Méthylcyclohexane	Toluène	Heptane
M5	Heptane	Benzène	Toluène
M6	Heptane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane
M7	Dodécane	Tridécane	Cyclohexane
M8	Benzène	Toluène	Ethylbenzène
M9	Benzène	Ethylbenzène	Tridécane
M10	Benzène	Ethylbenzène	Méthylcyclohexane
M11	Heptane	Tridécane	Hexane
M12	Tridécane	Cyclohexane	Benzène
M13	Heptane	Décane	Méthylcyclohexane
M14	Décane	Cyclohexane	Méthylcyclohexane
M15	Décane	Benzène	Toluène
M16	Décane	Toluène	Ethylbenzène
M17	Tridécane	Méthylcyclohexane	Toluène
M18	Tridécane	Cyclohexane	Ethylbenzène
M19	Benzène	Toluène	Hexane
M20	Benzène	Toluène	Méthylcyclohexane



**Chapitre IV : Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges simples et fractions pétrolières**

Les résultats obtenus lors du calcul des tensions de vapeur des 20 mélanges ternaires sont reportés dans le **tableau (4.4)** suivant :

**Tableau (4.4): Comparaison des résultats obtenus lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes méthodes .**

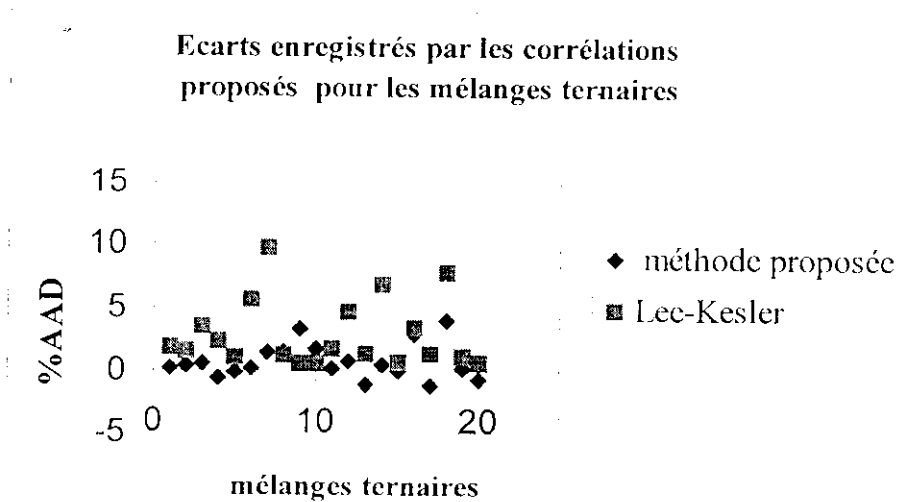
Mélange	composition			valeur de référence	corrélations proposées	Lee-Kesler	% AAD	
	% molaire						corrélacion proposée	Lee-Kesler
N°	% mol1	% mol2	% mol3					
M1	27	32	41	0,1341	0,1339	0,1317	0,2	1,8
M2	17	43	40	0,0604	0,0602	0,0595	0,3	1,5
M3	34	34	32	0,2699	0,2684	0,2605	0,6	3,5
M4	27	39	34	0,0956	0,0962	0,0935	0,6	2,3
M5	31	31	38	0,1312	0,1314	0,1298	0,1	1,1
M6	32	30	38	0,1535	0,1532	0,1448	0,2	5,6
M7	37	43	20	0,0494	0,0487	0,0446	1,4	9,7
M8	20	36	44	0,0822	0,0810	0,0812	1,4	1,2
M9	15	60	25	0,0493	0,0477	0,0490	3,3	0,5
M10	19	62	19	0,0783	0,0769	0,0779	1,8	0,5
M11	26	52	22	0,1029	0,1027	0,1011	0,1	1,8
M12	48	24	28	0,1213	0,1205	0,1157	0,7	4,7
M13	15	49	36	0,0585	0,0591	0,0577	1,1	1,4
M14	44	27	29	0,1015	0,1011	0,0947	0,5	6,8
M15	40	28	32	0,0863	0,0863	0,0857	0,0	0,6
M16	37	29	34	0,0309	0,0300	0,0299	2,9	3,4
M17	24	58	18	0,0769	0,0778	0,0758	1,2	1,3
M18	19	16	65	0,0577	0,0554	0,0532	4,0	7,8
M19	29	28	43	0,2321	0,2316	0,2294	0,2	1,1
M20	23	23	54	0,1279	0,1288	0,1271	0,7	0,7
<b>% AAD MOYEN</b>							<b>1,1</b>	<b>2,9</b>

**Commentaire :**

En analysant le **tableau (4.4)** si dessus nous constatons que les corrélations proposées pour les six familles enregistrent de faibles écarts par rapport aux valeurs de référence , comparativement aux écarts enregistrés par la corrélation proposée par Lee-Kesler.

Nous avons représenté sur le graphique (4.2) les écarts obtenus pour les mélanges ternaires.

**Figure (4.2):** Représentation graphique des écarts obtenus par notre méthode et la méthode de Lee-Kesler pour les mélanges ternaires.



### III. Application aux 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 pétrolières légères :*

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

$$T_v = \sum T_{v_i} x_i$$

Avec :  $T_{v_i}$  la tension de vapeur calculée du constituant  $i$

et  $x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

- *Cas des fractions moyennes et lourdes :*

nous avons appliqué la règle d'additivité et l'hypothèse des pseudo composants comme suit:

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

Nous assimilons la fraction pétrolières à une paraffines, à un naphène puis à une aromatique, 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:

$$T_{Vtp} = T_{VP} X_P + T_{VN} X_N + T_{VA} X_A$$

**2- en se basant sur la température d'ébullition moyenne de la fraction pétrolière :**

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

Les caractéristiques des fractions pétrolières utilisée pour appliquer notre méthodes sont données dans le **tableau (4.6)** suivant :

**Tableau (4.6):** Caractéristiques des fractions pétrolières utilisée .

	Fractions	T <sub>nav</sub> (°C)	SpGr	n <sub>20</sub>
Légères	Coupe C <sub>5</sub> -80 °C	37,80	0,6569	1,3761
	Coupe 80-150 °C	37,80	0,7283	1,4112
moyennes	1	157,5	0,7689	1,4361
	2	197,5	0,7926	1,4484
	3	217,5	0,7995	1,4518
	4	255,0	0,8211	1,4650
Lourdes	5	275,0	0,8352	1,4736
	6	315,0	0,8615	1,4865
	7	355,0	0,8795	1,4945
	8	372,5	0,8904	1,5027

**III.1. Fractions légères :**

Pour les fractions légères , nous disposons de leurs compositions en constituants individuels et en pourcentages molaires, comme le montre le **tableau (4.7)** suivant :

**Tableau (4.7):** Identification des coupes d'essence en composés individuels .

N°	Noms	% molaire	
		Coupe C <sub>5</sub> -80°C	Coupe 80-150°C
1	iso butane	0,01	-
2	n-butane	0,16	0,01
3	iso pentane	19,15	0,18
4	n- pentane	18,99	0,13
5	2,2-diméthyl butane	2,30	0,02
6	Cyclo pentane	0,57	-
7	2,3-diméthyl butane	3,18	0,06
8	2-méthyl pentane	14,65	0,39
9	3-méthyl pentane	8,37	0,38
10	n-hexane	16,99	1,64
11	Méthyl cyclo pentane	3,17	0,81
12	2,2-diméthyl pentane	1,16	0,68
13	Benzène	4,34	0,78
14	3,3-diméthyl pentane	0,15	0,32
15	Cyclo hexane	2,70	1,80
16	2-méthyl hexane	1,53	5,43
17	2,3-diméthyl pentane	0,58	1,80
18	3-méthyl hexane	1,07	5,60

**Chapitre IV : Application des corrélations établies au calcul des propriétés des mélanges simples et fractions pétrolières**

19	1-cis-3-diméthyl cyclo pentane	0,09	0,40
20	1-trans-3-diméthyl cyclo pentane	0,12	0,68
21	3-éthyl pentane	0,16	0,85
22	n-heptane	0,44	10,75
23	1-cis 2- diméthyl cyclo pentane	-	0,66
24	méthyl cyclo hexane	0,15	6,71
25	2,2-diméthyl hexane	-	1,23
26	2,5-diméthyl hexane	-	1,75
27	Ethyl cyclo pentane	-	0,05
28	2,4-diméthyl hexane	-	0,30
29	2,2,3-triméthyl pentane	-	0,47
30	1-trans-2-cis-4-triméthyl cyclo pentane	-	0,22
31	Toluène	-	3,46
32	2,3,3-triméthyl pentane	-	0,05
33	2,3-diméthyl hexane	-	1,08
34	2-méthyl heptane	-	5,26
35	4-méthyl heptane	-	1,92
36	3,4-diméthyl hexane	-	0,36
37	3- méthyl heptane	-	5,45
38	2,2,5-triméthyl hexane	-	0,28
39	1,1- diméthyl cyclo hexane	-	3,00
40	1-cis-3- diméthyl cyclo hexane	-	0,19
41	2,2,4-triméthyl hexane	-	0,07
42	n-octane	-	9,93
43	1-trans-3-diméthyl cyclo hexane	-	0,41
44	2,4,4-triméthyl hexane	-	0,15
45	2,3,5-triméthyl hexane	-	0,51
46	2,2-diméthyl heptane	-	0,82
47	2,4-diméthyl heptane	-	0,20
48	2,6-diméthyl heptane	-	1,31
49	Ethyl benzène	-	2,48
50	3,3-diméthyl heptane	-	0,25
51	2,3,3-triméthyl hexane	-	1,35
52	1-cis-3-cis-5-triméthyl cyclo hexane	-	0,25
53	P-xylène	-	0,83
54	M-xylène	-	2,23
56	2,3-diméthyl heptane	-	0,62
57	4-méthyl octane	-	1,62
58	2-méthyl octane	-	2,07
59	3- éthyl heptane	-	0,26
60	3-méthyl octane	-	2,04
61	O-xylène	-	1,11
62	2,2,4-triméthyl heptane	-	0,20
63	2,2,5-triméthyl heptane	-	0,11
64	2,2,6-triméthyl heptane	-	0,50
65	2,5,5-triméthyl heptane	-	0,29
66	2,4,4-triméthyl heptane	-	0,08
67	n-nonane	-	3,93
68	∑ iC <sub>10</sub> non identifiés	-	1,26
	<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Sur la base de ces compositions molaires, nous avons calculé au moyen des corrélations établies la tension de vapeur des fractions légères.

Nous avons par la suite comparé les résultats obtenus aux valeurs expérimentales mesurées à 57,8 °C (TVR mesurée par la méthode ASTM D 323).

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau (4.8)** suivant :

**Tableau (4.8): Résultats de calcul de la tension de vapeur des fractions pétrolières Légères.**

Fraction pétrolière	Méthode proposée	Valeur expérimentale	AAD%
Coupe C <sub>5</sub> -80°C	0,7616	0,7946	4,1
Coupe 80-150°C	0,1122	0,1854	39,5

*Commentaire :*

le **tableau (4.8)** montre que l'application des différentes équations établies pour les différentes familles d'hydrocarbures sur la fraction pétrolière 1 a fourni un résultat très recevable comparé à l'expérience.

Quant à la fraction 2, la valeur de la tension de vapeur calculée par notre méthode s'écarte de celle donnée par l'expérience : Cela est dû probablement à l'identification incomplète de cette fraction. En effet, certains hydrocarbures n'ont pas été identifiés et lors du calcul de la tension de vapeur du mélange, nous avons dû émettre des hypothèses quant à leur nature. Ainsi, pour les hydrocarbures en C<sub>10</sub> non identifiés, nous avons considéré l'hydrocarbure « 2,2,5,5-tetramethylhexane » pour représenter ce groupe de composés et considéré sa tension de vapeur dans le calcul de la tension de vapeur du mélange.

**III.2. Fractions moyennes :**

Dans le cas des fractions moyennes, nous avons calculé la tension de vapeur avec notre méthode et comparé les résultats à ceux obtenus par lecture sur l'abaque de Cox-Chart.

**III.2.1. en utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire MM :**

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

**Tableau (4.9): Tensions de vapeur calculées des fractions moyennes en utilisant la Méthode basée sur la masse molaire MM.**

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
<b>MM</b>	127,16	149,92	163,41	190,15
<b>C/H</b>	6,16	6,24	6,19	6,31
<b>m</b>	-4,98	-3,99	-3,71	-1,90
<b>%P</b>	52,30	44,37	41,84	35,81
<b>%N</b>	23,35	25,82	26,80	26,83
<b>%A</b>	24,35	29,81	31,36	37,36
<b>TV<sub>n-paraffines</sub>(référence)</b>	0,0124	0,0041	0,0005	0,00017
<b>TV<sub>naphènes</sub>(référence)</b>	0,0213	0,0012	0,0004	3,6984.10 <sup>-5</sup>
<b>TV<sub>aromatiques</sub>(référence)</b>	0,0235	0,0011	0,0011	5,0369.10 <sup>-5</sup>
<b>TV(référence)</b>	<b>0,0120</b>	<b>0,0025</b>	<b>6,5733.10<sup>-4</sup></b>	<b>8,1853.10<sup>-5</sup></b>
<b>TV<sub>n-paraffines</sub>(calculée)</b>	0,0123	0,0041	0,0005	0,00017
<b>TV<sub>naphènes</sub>(calculée)</b>	0,0221	0,0012	0,0004	3,7107.10 <sup>-5</sup>
<b>TV<sub>aromatiques</sub>(calculée)</b>	0,0232	0,0012	0,0001	5,0400.10 <sup>-5</sup>
<b>Corrélations proposées</b>	<b>0,0122</b>	<b>0,0025</b>	<b>6,9916.10<sup>-4</sup></b>	<b>9,1149.10<sup>-5</sup></b>
<b>Cox- Chart (bar)</b>	<b>0,0171</b>	<b>0,0026</b>	<b>0,0011</b>	<b>1,2857.10<sup>-4</sup></b>

**Tableau (4.10): Ecart enregistré pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM et l'abaque de Cox-Chart .**

F.P	Corrélations proposées	Cox-Chart
F.P.1	1,0	42,2
F.P.2	1,1	39,2
F.P.3	6,4	67,3
F.P.4	11,3	57,1

**Commentaire :**

En analysant le **tableau(4.10)**, nous remarquons que les écarts enregistrés par nos différentes équations sont beaucoup plus faible par rapport à la référence que ceux fournis par la méthode de Cox-Chart qui a donné des écarts très élevés.

La référence considérée est l'équation d'Antoine calculée à partir des constantes de la banque TRC.

**III.2.2. en utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition:**

Les résultats obtenues sont regroupés dans le **tableau (4.11)** suivant :

**Tableau (4.11): tensions de vapeur calculé pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.**

	F.P.1	F.P.2	F.P.3	F.P.4
$T_{\text{max}} \text{ } ^\circ\text{C}$	157,5	197,5	217,5	255
<b>n-paraffines</b>	n-nonane	n-dodécane	n-dodécane	n-tétradécane
$T_{\text{eb n}^\circ 1} \text{ } (^\circ\text{C})$	150,82	216,32	216,32	253,58
<b>Naphtènes</b>	1-méthyl-cis-2-ethylcyclohexane	n-hexylcyclopentane	n-heptylcyclopentane	n-nonylcyclopentane
$T_{\text{eb n}^\circ 2} \text{ } (^\circ\text{C})$	156,71	202,85	223,85	262,05
<b>Aromatiques</b>	n-propylbenzene	1,2,3,5-tetramethylbenzene	1,2,3,4-tetramethylbenzene	octylbenzene
$T_{\text{eb n}^\circ 3} \text{ } (^\circ\text{C})$	159,2	198	205,04	263,85
$TV_{\text{n-paraffines}} \text{ (référence)}$	0,0124	0,0041	0,0005	$6,0049 \cdot 10^{-5}$
$TV_{\text{naphtènes}} \text{ (référence)}$	0,0116	0,0012	0,0004	$3,6984 \cdot 10^{-5}$
$TV_{\text{aromatiques}} \text{ (référence)}$	0,0974	0,0015	0,0011	$5,037 \cdot 10^{-5}$
<b>TV(référence)</b>	<b>0,0116</b>	<b>0,0026</b>	<b><math>6,6628 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>5,0245 \cdot 10^{-5}</math></b>
$TV_{\text{n-paraffines}} \text{ (calculée)}$	0,0123	0,0041	0,0005	$5,8012 \cdot 10^{-5}$
$TV_{\text{naphtènes}} \text{ (calculée)}$	0,01198	0,0012	0,0004	$3,7108 \cdot 10^{-5}$
$TV_{\text{aromatiques}} \text{ (calculée)}$	0,0853	0,0016	0,0011	$5,04 \cdot 10^{-5}$
<b>Corrélations proposées</b>	<b>0,0113</b>	<b>0,0026</b>	<b><math>6,6100 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>4,9560 \cdot 10^{-5}</math></b>
Cox- Chart (bar)	0,01714	0,002571	0,0011	$1,2857 \cdot 10^{-4}$

**Tableau (4.12): Ecart enregistrés pour les fractions moyennes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition et l'abaque de Cox-Chart.**

F.P	Corrélations proposées	Cox -Chart
F.P.1	2,2	47,9
F.P.2	0,2	0,7
F.P.3	0,8	-
F.P.4	1,4	-

**Commentaire :**

De la même manière que précédemment, nous remarquons que notre méthode est plus proche de la référence que la méthode graphique de Cox-Chart. De plus, comparée à la méthode basée sur la masse molaire MM, nous remarquons que les écarts absolues sont plus faibles à l'exception de la fraction pétrolière I pour laquelle l'écart est un peu plus élevé en utilisant la caractérisation basée sur la température d'ébullition.

### III.3. Fractions lourdes :

#### III.3.1. en utilisant la caractéristique basée sur la masse molaire MM :

En se basant sur la masse molaire des fractions pétrolières lourdes, nous avons obtenu les résultats du **tableau (4.13)** suivant :

**Tableau (4.13): tensions de vapeur calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.**

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
MM	205,66	242,01	287,27	306,73
C/H	6,43	6,65	6,72	6,82
m	-0,29	2,78	5,60	8,49
d <sub>20</sub>	0,83	0,86	0,88	0,89
%P	68,57	65,12	64,01	62,40
%N	23,05	24,57	25,14	25,60
%A	8,37	10,30	10,8439	11,99
TV <sub>n-paraffines</sub> (référence)	1,4517 .10 <sup>-5</sup>	1,4004.10 <sup>-6</sup>	2,0559.10 <sup>-8</sup>	2,9516.10 <sup>-9</sup>
TV <sub>naphthènes</sub> (référence)	1,1419.10 <sup>-5</sup>	1,1669.10 <sup>-6</sup>	1,6678.10 <sup>-9</sup>	1,1583.10 <sup>-9</sup>
TV <sub>aromatiques</sub> (référence)	1,5927.10 <sup>-5</sup>	8,5236.10 <sup>-7</sup>	3,9918.10 <sup>-8</sup>	7,6614.10 <sup>-10</sup>
TV(référence)	1,3921.10 <sup>-5</sup>	1,2866.10 <sup>-6</sup>	1,7786.10 <sup>-8</sup>	2,2302.10 <sup>-9</sup>
TV <sub>n-paraffines</sub> (calculée)	1,6451.10 <sup>-5</sup>	1,1449.10 <sup>-6</sup>	1,9606.10 <sup>-8</sup>	2,7575.10 <sup>-9</sup>
TV <sub>naphthènes</sub> (calculée)	1,3437.10 <sup>-5</sup>	9,8813.10 <sup>-7</sup>	1,7634.10 <sup>-8</sup>	8,0790.10 <sup>-10</sup>
TV <sub>aromatiques</sub> (calculée)	1,59.10 <sup>-5</sup>	8,53.10 <sup>-7</sup>	3,99.10 <sup>-9</sup>	7,65.10 <sup>-10</sup>
Corrélations proposées	1,5710.10 <sup>-5</sup>	1,0763.10 <sup>-6</sup>	1,7417.10 <sup>-8</sup>	2,0193.10 <sup>-9</sup>

**Tableau (4.14): Ecart enregistré pour les fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la masse molaire MM.**

F.P	Corrélations proposées
F.P.5	12,8
F.P.6	16,3
F.P.7	2,1
F.P.8	9,4

#### Commentaire :

En analysant le **tableau (4.14)** nous remarquons que les écarts enregistrés par l'application de nos différentes équations pour les fractions pétrolières 5, 6 et 8 sont assez élevés par rapport à la référence, tant dis que pour la fraction pétrolière 7 l'écart enregistré reste acceptable.



**III.3.2. en utilisant la caractéristique basée sur la température d'ébullition:**

En se basant sur la caractérisation qui utilise la température d'ébullition des fractions, nous avons obtenu les résultats suivant :

**Tableau (4.15): Tensions de vapeur calculées des fractions lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.**

	F.P.5	F.P.6	F.P.7	F.P.8
$T_{max}$ °C	275	315	355	372,5
n-paraffines	n-héxadécane	n-octadécane	heneicosane	n-dodécane
$T_{eb}$ n°1(°C)	270,68	316,25	356,55	368,65
Naphtènes	n-decylcyclopentane	undecylcyclohexane	tetradecylcyclohexane	hexadecylcyclohexane
$T_{eb}$ n°2(°C)	279,37	313,05	353,85	378,85
Aromatiques	n-nonylbenzene	undecylbenzene	tetradecylbenzene	hexadecylbenzene
$T_{eb}$ n°3(°C)	281,85	312,85	353,85	376,85
TV <sub>n-paraffines</sub> (référence)	$1,4517.10^{-5}$	$4,6465.10^{-7}$	$5,1155.10^{-11}$	$2,9516.10^{-9}$
TV <sub>naphtènes</sub> (référence)	$1,1419.10^{-5}$	$1,1669.10^{-6}$	$2,2167.10^{-8}$	$1,1583.10^{-9}$
TV <sub>aromatiques</sub> (référence)	$1,5927.10^{-5}$	$1,1435.10^{-6}$	$1,8938.10^{-8}$	$7,6613.10^{-10}$
TV(référence)	<b><math>1,3921.10^{-5}</math></b>	<b><math>7,0722.10^{-7}</math></b>	<b><math>7,6607.10^{-9}</math></b>	<b><math>2,23027.10^{-9}</math></b>
TV <sub>n-paraffines</sub> (calculée)	$1,6451.10^{-5}$	$5,4223.10^{-7}$	$5,2193.10^{-11}$	$2,7575.10^{-9}$
TV <sub>naphtènes</sub> (calculée)	$1,3437.10^{-5}$	$9,8813.10^{-7}$	$2,1417.10^{-8}$	$8,0790.10^{-10}$
TV <sub>aromatiques</sub> (calculée)	$1,59.10^{-5}$	$1,14.10^{-6}$	$1,89.10^{-8}$	$7,65.10^{-10}$
Corrélations proposées	<b><math>1,5710.10^{-5}</math></b>	<b><math>7,1342.10^{-7}</math></b>	<b><math>7,46874.10^{-9}</math></b>	<b><math>2,0193.10^{-9}</math></b>

**Tableau (4.16): Ecart enregistré pour les fractions pétrolières lourdes en utilisant la méthode basée sur la température d'ébullition.**

F.P	Corrélations proposées
F.P.5	12,8
F.P.6	0,9
F.P.7	2,5
F.P.8	9,4

**Commentaire :**

Les résultats obtenus en se basant sur la température d'ébullition des fractions pétrolières lourdes sont similaires à ceux obtenus précédemment, à l'exception de la fraction pétrolière 6 pour laquelle l'écart enregistré est nettement plus faible que celui enregistré en utilisant la méthode basée sur la masse molaire de la fraction pétrolière.

La présente étude est une contribution à une meilleure connaissance des propriétés physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges par le biais de nouvelles corrélations de contribution de groupes que nous avons élaborées pour le calcul de la tension de vapeur des hydrocarbures et de leurs mélanges. En effet, sur la base d'une banque de données expérimentale de la propriété : la tension de vapeur à 37.8°C, nous avons établi des corrélations de contribution de groupes que nous avons comparées par la suite à l'expérience ainsi qu'à d'autres méthodes de calcul recommandées dans la littérature. Les corrélations proposées ont enregistré dans la plupart des cas des écarts faibles par rapport à la référence et les autres méthodes de calcul utilisées pour la comparaison.

Un des objectifs de notre modeste étude étant l'estimation de la tension de vapeur des mélanges d'hydrocarbures, notamment celles des fractions pétrolières, nous avons appliqué nos corrélations à quelques mélanges simples de compositions connues ainsi qu'à quelques fractions (légères, moyennes et lourdes) issues de distillations directes de pétroles bruts.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants. Comparé à d'autres corrélations de la littérature, nos équations ont donné des résultats du même ordre de grandeur.

Enfin, les corrélations proposées présentent l'avantage de nécessiter uniquement la structure moléculaire des hydrocarbures purs. Une suite à ce travail consisterait à étudier les effets dus aux interactions intermoléculaires lors du calcul de la tension de vapeur des mélanges, en particulier les mélanges comprenant des molécules de nature chimique différente.

**Annexe : quelques valeurs des tensions de vapeur calculées à partir des corrélations proposées**

Noms	Formules	Tv corré(bar)
n-paraffines		
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50,13946272
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12,75307829
n-butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,54475694
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,34119987
n-heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,112267931
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,037294924
n-nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,01235092
n-Décane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,004084123
n-Dodécane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,000485068
n-Tridécane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,000174137
n-Tétradécane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5,8012E-05
n-Pentadécane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1,64516E-05
nHexadécane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	4,08083E-06
n-Heptadécane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1,14493E-06
n-Octadécane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	5,42232E-07
n-Nonadécane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	3,35163E-07
n-Eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1,96068E-08
iso-paraffines		
isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5,044714289
2-methylbutane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,552498929
2,2-dimethylpro	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2,209678582
2,2-dimethylbut	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,681013112
2,3-dimethylbut	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,508095142
3-methylpentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,368510306
2-methylpentane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,480426949
2,2,3-trimethyl	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,233709003
3,3-dimethylpen	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,148792616
2,3-dimethylpen	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,175890011
2,2-dimethylpen	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,228311418
2-methylhexane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,145126046
3-ethylpentane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,128040982
2,2,4-trimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,123498212
2,3,3-trimethyl	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,074711858
3,3-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,062112581
3,4-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,051321619
2,3-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,063128808
2,4-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,068134714
4-methylheptane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,045421391
3-methylheptane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,041371921
2,2-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,071221929
2,5-dimethylhex	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,08302468
2-methylheptane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,04907388
3-ethylhexane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,041371921
3-ethyl-3-methy	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,050549285
3,5-dimethylhep	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,021252715
4,4-dimethylhep	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,028117852
2,3,5-trimethyl	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,03788437
2,2,4,4-tetrame	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,061549264

Annexe : quelques valeurs des tensions de vapeur calculées à partir des corrélations proposées

2,2-dimethylhep	C9H20	0,026718324
2,5-dimethylhep	C9H20	0,025099368
4-ethylheptane	C9H20	0,017046193
3-methyloctane	C9H20	0,0153256
4-methyloctane	C9H20	0,017046193
2,3-dimethylhep	C9H20	0,02355567
4-ethyl-2-methy	C9H20	0,027821198
3-methyl-3-ethy	C9H20	0,02166639
3-ethyl-4-methy	C9H20	0,023602759
2-methyloctane	C9H20	0,018070216
2,2,5-trimethyl	C9H20	0,043074276
3,3-dimethylhep	C9H20	0,023993919
3-ethylheptane	C9H20	0,017046193
2,2,4-trimethyl	C9H20	0,036322965
2,4,4-trimethyl	C9H20	0,037506861
2-methylnonane	C10H22	0,00586013
2,2,5,5-tetrame	C10H22	0,023248173
Alcyne		
1-propyne	C3H4	8,366121147
1-butyne	C4H6	2,846989034
2-butyne	C4H6	1,504773379
3-methyl-1-buty	C5H8	1,370635738
1-pentyne	C5H8	0,930156609
2-pentyne	C5H8	0,519963573
1-hexyne	C6H10	0,26891864
3,3-dimethyl-1-	C6H10	1,017310193
3-methyl-1-pent	C6H10	0,503553414
3-hexyne	C6H10	0,249360547
3-heptyne	C7H12	0,058123709
4,4-dimethyl-1-	C7H12	0,280674686
4-methyl-2-hexy	C7H12	0,093489467
3-ethyl-1-penty	C7H12	0,167774351
2-methyl-3-hexy	C7H12	0,116085243
3-methyl-1-hexy	C7H12	0,167774351
4-methyl-1-hexy	C7H12	0,143021058
3,4-dimethyl-1-	C7H12	0,236406151
2-octyne	C8H14	0,024591103
3-octyne	C8H14	0,024591103
3-nonyne	C9H16	0,010538884
3-decyne	C10H18	0,004320333
1-undecyne	C11H20	0,001875266
2-undecyne	C11H20	0,00128378
3-undecyne	C11H20	0,00128378
2-dodecyne	C12H22	0,000525239
1-dodecyne	C12H22	0,000833541
3-dodecyne	C12H22	0,000525239
1-tridecyne	C13H24	0,000297051
2-tridecyne	C13H24	0,000202214
1-tetradecyne	C14H26	0,000110575
1-pentadecyne	C15H28	4,56737E-05

**Annexe :** quelques valeurs des tensions de vapeur calculées à partir des corrélations proposées

3-pentadecyne	C15H28	3,73147E-05
1-hexadecyne	C16H30	1,97929E-05
3-hexadecyne	C16H30	1,70321E-05
1-heptadecyne	C17H32	8,3375E-06
1-octadecyne	C18H34	3,32523E-06
1-nonadecyne	C19H36	1,35893E-06
1-eicosyne	C20H38	7,25764E-07
Naphènes		
cyclopropane	C3H6	10,0048896
cyclopropène	C3H4	15,45765052
cyclobutane	C4H8	2,357985891
cyclopentane	C5H10	0,679721803
méthylcyclopentane	C6H12	0,312510897
cyclohexane	C6H12	0,245832
méthylcyclohexane	C7H14	0,112708096
cycloheptane	C7H14	0,060373146
1,trans-2-diméthyl-	C7H14	0,149987106
1,1-diméthylcyclo-	C7H14	0,180306586
cyclooctane	C8H16	0,018382423
cis-1,3-diméthyl-	C8H16	0,043855722
1-éthyl-trans-2-	C8H16	0,045259311
éthylcyclohexane	C8H16	0,024671551
n-propylcyclo-	C8H16	0,034772873
1,cis-2-diméthyl-	C8H16	0,043855722
1-méthyl-trans-	C8H16	0,045259311
1-méthyl-cis-3-	C8H16	0,052768526
isopropylcyclo-	C8H16	0,048030386
1,1,2-triméthyl-	C8H16	0,076000486
1,1,3-triméthyl-	C8H16	0,076000486
1,trans-2-diméthyl-	C8H16	0,037188354
trans-1,2,trans-	C8H16	0,058646469
1-éthyl-1-méthyl-	C8H16	0,047820875
1,trans-2,cis-4-	C8H16	0,083960366
isopropylcyclo-	C9H18	0,013846183
cyclohexane, n-	C9H18	0,028672987
n-propylcyclo-	C9H18	0,011983891
1,cis-3,trans-5-	C9H18	0,028672987
1,cis-3,cis-5-t-	C9H18	0,032371802
1-éthyl-trans-3-	C9H18	0,01233914
1-éthyl-1-méthyl-	C9H18	0,014504322
1,1,2-triméthyl-	C9H18	0,027397724
1,1,4-triméthyl-	C9H18	0,027397724
cyclohexane, 1,	C9H18	0,028672987
1-éthyl-cis-3-m-	C9H18	0,016884265
n-butylcyclo-	C10H20	0,00387996
n-pentylcyclo-	C11H22	0,001308846
n-hexylcyclo-	C11H22	0,001169731
n-hexylcyclo-	C12H24	0,000418581
n-heptylcyclo-	C12H24	0,000396041
n-heptylcyclo-	C13H26	0,000123319

Annexe : quelques valeurs des tensions de vapeur calculées à partir des corrélations proposées

n-nonylcyclopen	C14H28	3,71079E-05
dodecylcyclopen	C15H30	1,34375E-05
dodecylcyclohex	C17H34	9,88135E-07
cyclopentane, t	C18H36	1,42619E-06
cyclopentane, t	C18H36	1,10548E-06
tridecylcyclohe	C19H38	4,72794E-07
tetradecylcyclo	C20H40	1,51367E-07
cyclopentane, p	C20H40	1,05282E-07
pentadecylcyclo	C21H42	4,67271E-08
hexadecylcyclop	C21H42	3,07207E-08
hexadecylcycloh	C22H44	1,38852E-08
Aromatiques		
benzène	C6H6	0,222381265
Toluène	C7H8	0,071252134
1,2-dimethylben	C8H10	0,020524481
ethylbenzene	C8H10	0,022638015
1,4-dimethylben	C8H10	0,02415259
1,3-dimethylben	C8H10	0,022896862
1,2,4-trimethyl	C9H12	0,005707374
isopropylbenzen	C9H12	0,01193106
n-propylbenzene	C9H12	0,008530489
1,3,5-trimethyl	C9H12	0,00749941
1,2,3-trimethyl	C9H12	0,00471795
1-ethyl-2-methy	C9H12	0,007774274
1-ethyl-3-methy	C9H12	0,008885564
1-ethyl-4-methy	C9H12	0,00947509
isopropenylbenz	C9H10	0,00839067
2,5-dimethylsty	C10H12	0,001786169
2,4-dimethylsty	C10H12	0,001908618
p-ethylstyrene	C10H12	0,002926855
m-ethylstyrene	C10H12	0,002725848
o-ethylstyrene	C10H12	0,002269679
1,2,4,5-tetrame	C10H14	0,001674337
1,2,3,4-tetrame	C10H14	0,001122212
1,2,3,5-tetrame	C10H14	0,001581537
2-isopropyltolu	C10H14	0,004207574
3-isopropyltolu	C10H14	0,004938071
1-ethyl-2,6-dim	C10H14	0,002217005
n-pentylbenzene	C11H16	0,001234276
octylbenzene	C14H22	5,04E-05
n-nonylbenzene	C15H24	1,59E-05
decylbenzene	C16H26	3,40E-06
	C17H28	1,14E-06
dodecylbenzene	C18H30	8,53E-07
tridecylbenzene	C19H32	8,27E-08
tetradecylbenze	C20H34	1,89E-08
benzene, pentad	C21H36	3,99E-09
benzene, hexade	C22H38	7,65E-10
benzene, heptad	C23H40	5,68E-10
benzene, octade	C24H42	1,47E-10

- [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.  
tomel, édition OPU, (1983).
- [4] Chems Eddine Chitour  
Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.  
Tome 1, OPU, (1999).
- [5] Chems Eddine Chitour.  
Raffinage Thermodynamique des fluides réels.  
Tome2, édition OPU, (1998).
- [6] Chems Eddine Chitour.  
Raffinage les propriétés thermiques.  
Tome3, édition OPU, (1999).
- [7] Jean-Pierre Wauquier  
Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication.  
Institut français du pétrole, édition Technip, (1994).
- [8] P.Henrion, P.Picard  
Analyse des pétroles bruts.  
Institut français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [9] P. Wuithier  
Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome 1. Edition technip, (1972).
- [10] R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K.Sherwood, « the properties of gases and liquids »,  
3<sup>e</sup>édition Mac Graw Hill, (1977).
- [11] J.Vidal  
Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.  
Edition Technip, Paris, (1997)
- [12] X.Normand A.Treil L'industrie du  
raffinage du pétrole. Tome 1, édition  
TECHNIP, (1985).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [13] 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).
- [14] F.Ferradji  
Etablissement de nouvelles corrélations de contribution de groupes, pour l'estimation des propriétés du volume molaire, du facteur de caractérisation Kuop et du facteur de caractérisation I/d. P.F.E, génie-chimique, (2002).
- [15] M.Yazid M'hamed Yeddou  
Etude de synthèse sur les réseaux de neurones et leurs applications. Thèse de magister, automatique, F.N.P, (1998).
- [16] 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).
- [17] R Moussaoui.  
Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières. Thèse de magister, génie chimique, (1985).
- [18] Sites internet : « google, voilà, wanadoo»