

13/03

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Dirigée par : Professeur C.E.CHITOUR
Présenté par : Abderrafik BOUBRIM
suivi par : Nachida SKANDER

THEME :

ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE
CONTRIBUTION DE GROUPES, POUR L'ESTIMATION DE
L'ENTHALPIE DE FORMATION ET L'ENTROPIE STANDARD POUR
LES CORPS PURS ET LEURS APPLICATIONS AUX MELANGES
D'HYDROCARBURES

soutenu le 09 juillet 2003

10, Avenue Hassen Badi – El- Harrach - ALGER

REMERCIEMENT



Cette étude a été conduite au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le professeur C.E.CHITOUR.

J'adresse mes remerciements particulières et toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Chems Eddine CHITOUR, pour son aide et pour m'avoir permis de présenter ce travail sous sa direction.

Mes remerciements vont aussi à M^{elle} Nachida SKANDER de m'avoir consacré son temps, son aide et ses conseils.

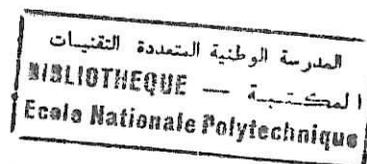
J'exprime ma gratitude aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce modeste travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en présidant cette soutenance.

Je remercie également mes amis : Redouane, Lotfi, Omar et Sadek pour leur soutien et leurs chaleureux encouragements.

J'exprime tout mes remerciements à mes parents, mon frère et mes sœurs, qui ont été pour moi un grand appui durant mes années d'études.

Enfin je tiens à remercier Madame MEKHALFIA et tous les enseignants du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Résumé



Notre travail consiste à l'élaboration des contributions des groupes pour l'estimation de l'enthalpie de formation et de l'entropie à 298 K des hydrocarbures pris à l'état de gaz parfait.

Les corrélations établies ont ensuite été appliquées à quelques mélanges d'hydrocarbures simples de compositions connues en admettant l'hypothèse d'additivité.

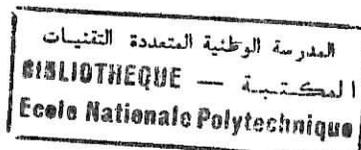
Ces méthodes sont basées uniquement sur la structure moléculaire des composés. Chaque propriété est estimée en additionnant les contributions de groupes individuels ou fragments constituant la molécule.

Mots clés

Pétrole, hydrocarbures, corrélations, enthalpie, entropie de formation, Distillation, gaz parfaits, corps purs, mélanges de corps purs, fractions pétrolières, mélanges binaires, mélanges ternaires .

Sommaire :

Chapitre I : le pétrole brut.



Introduction

I. Le pétrole brut

II. Composition du pétrole brut et fractions pétrolières

- II.1. Les hydrocarbures saturés
- II.2. Les hydrocarbures insaturés
- II.3. Les hydrocarbures aromatiques
- II.4. Les hydrocarbures mixtes
- II.5. Les composés hétéro atomiques

III. Analyse des pétroles bruts

- III.1. Analyse préliminaire
- III.2. La distillation fractionnée

IV Méthodes chimiques de séparation des hydrocarbures

- IV.1. Les méthodes chimiques de séparation
- IV.2. Les méthodes physiques de séparation
 - i) Méthodes spectrographiques
 - ii) Spectrographie infrarouge
 - iii) Spectrométrie ultraviolette
 - iv) Spectrométrie de masse

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

- IV.3.1. La chromatographie en phase gazeuse
- IV.3.2. La chromatographie en phase liquide
- IV.3.3. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse

V. Les propriétés physiques et thermodynamiques

- V.1. Propriétés critiques
- V.2. Mesures expérimentales
- V.3 Estimation des propriétés critiques

VI. Les propriétés optiques

- VI.1. Indice de réfraction
- VI.2. Indice de corrélation

VII. Les propriétés spécifiques

- VII.1. Facteur de caractérisation Kuop
- VII.2. Point d'aniline

VIII. Les propriétés de transport

- VIII.1. La densité

Chapitre II prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs
Loi des états correspondants, méthode de contribution de groupes

- I. Introduction
- II. Loi des états correspondants
- III. Les corrélations propriétés structure
- IV. Application de la méthode de contribution de groupes au calcul des propriétés des corps purs
- V. Conclusion

Chapitre III : établissement de nouvelle corrélation de contribution de groupes et leur application aux mélanges d'hydrocarbures

- I. Introduction
- II. Démarche suivie
 - II.1. Collecte des données
 - II.2. Définition des groupements structuraux
 - II.3. Etablissement d'une nouvelle corrélation généralisée
- III. Résultats obtenus
 - III.1. Les corrélations établies pour l'enthalpie de formation et l'entropie standard
 - III.2. Application des corrélations proposées aux mélanges d'hydrocarbures
- IV. Conclusion

INTRODUCTION :

La caractérisation des pétroles brutes et des produits pétroliers qui en découlent demeure nécessaire et incontournable pour l'ingénieur pétrolier. Cette caractérisation consiste principalement en la détermination de leurs propriétés physiques et thermodynamiques qu'on détermine en général par le biais de méthodes expérimentales qui restent pour la plupart normalisées.

Cependant, les limitations que présentent ces méthodes, à savoir la complexité de leur mise en œuvre, le temps de manipulation plus ou moins long et surtout le coût onéreux des équipements requis pour effectuer ces mesures, font que, l'ingénieur a souvent recours aux méthodes prédictives (corrélations et méthodes graphiques) pour estimer rapidement ces paramètres et au moindre coût. Par conséquent, de nombreux projets de recherche sont engagés dans cette voie et ce afin de mieux caractériser les pétroles bruts et leurs produits. Parmi les corrélations existantes, les méthodes dites de contribution de groupes sont largement utilisées.

Ces méthodes sont basées uniquement sur la structure moléculaire des composés, chaque propriété est estimée en additionnant les contributions des groupes individuels ou fragments constituant la molécule. Cependant, la plupart des corrélations existantes ne permettent pas de distinguer entre les différents isomères d'une part et, d'autre part, ne s'appliquent pas aux composés lourds à nombre d'atomes de carbone élevés.

Dans le cadre de notre projet, nous avons élaboré des corrélations de contribution de groupes pour l'estimation de l'enthalpie de formation et de l'entropie à 298 K des hydrocarbures pris à l'état de gaz parfait.

Les corrélations établies ont ensuite été appliquées à quelques mélanges d'hydrocarbures simples de compositions connues en admettant l'hypothèse d'additivité, les résultats obtenus sont très satisfaisants.

I : LE PETROLE BRUT :

Le mot « pétrole » ,signifie littéralement « huile de pierre ». Cette matière organique se trouve dans les roches sédimentaires de la croûte terrestre sous forme liquide . Il existe également sous forme gazeuse ou solide.

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 et son odeur est habituellement forte et caractéristique surtout s'il a une forte teneur en soufre .

II : COMPOSITION DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES :

Le pétrole brut, et les fractions pétrolières qui en sont issues sont essentiellement composées de divers hydrocarbures . Un hydrocarbure est une molécule résultant 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 naphènes et les aromatiques.

Cependant le pétrole brut contient également du soufre, de l'oxygène et de l'azote , essentiellement sous forme de composés tel que l'hydrogène sulfuré , les mercaptans R-SH₂...etc . il contient également de l'eau salée et des sédiments .

II.1 : LES HYDROCARBURES SATURES :

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'hexadecane $C_{16}H_{34}$, 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 dissout 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 l'acide sulfurique ou nitrique et cela, à cause de l'existence d'au moins un carbone tertiaire .

Exemple :

Normale paraffine : C_4H_{10} n-butane
 Paraffine ramifiée : C_8H_{18} triméthyl – 2,2,4 pentane

II.1.2 : les cyclo-alcanes :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule générale $C_n H_{2n}$, simples ou substituées 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 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 .

II.2 : LES HYDROCARBURES INSATURES :

Ils ont une formule générale $C_n H_{2n}$. 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 tel 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.3 : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES :

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

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

II.4 : LES HYDROCARBURES MIXTES :

Des cycles peuvent se substituer sur les chaînes paraffiniques ou inversement. Les propriétés de la molécule mixte seront fonction de l'importance relative des noyaux et des chaînes de la structure, ainsi par exemple, le toluène ou le méthyl benzène est considéré comme un hydrocarbure aromatique car la chaîne méthyl substituée est courte. Par contre, si l'on substitue un noyau benzénique sur la chaîne droite de 20 atomes de carbone ou de phényl hexacosane, la molécule résultante aura un caractère paraffinique. Ces composés se distribueront régulièrement entre les composés des paraffines et des naphthènes, ou paraffines et aromatiques.

II.5 : LES COMPOSES HETERO-ATOMIQUES :

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

II.5.1 : les composés oxygénés :

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

II.5.2 : les composés sulfurés :

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

II.5.3 : les composés azotés :

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

III. ANALYSE DES PETROLES BRUTS :

Le pétrole brut se trouve toujours en présence de gaz et d'une quantité d'eau salée, il faut procéder à une séparation. Les techniques classiques utilisées sur le chantier font intervenir la séparation spontanée par gravité, l'injection de tensioactifs et le chauffage. Le gaz, s'il est produit en quantités suffisantes, peut être débarrassé des hydrocarbures légers liquides, il peut être utilisé-soit pour la réinjection, soit pour les brûleurs au torches.

III.1. Analyse préliminaire :

Les coupes pétrolières sont des mélanges complexes d'un très grand nombre d'hydrocarbures, nous ne pouvons donc pas leur appliquer les méthodes d'identification utilisées pour les substances chimiques définies. Comme nous le savons, une coupe pétrolière n'aura pas un point d'ébullition comme un corps pur, mais un intervalle de distillation, borné par une température initiale et finale.

Il est donc nécessaire de comparer les produits pétroliers dans des conditions strictement définies. Les normes qui peuvent paraître trop détaillées sont le fruit d'un long travail.

Les essais préliminaires que nous réalisons sur le pétrole sont la détermination de la densité et la courbe de distillation ASTM, qui permet la détermination de la température d'ébullition moyenne pondérée.

III.2 : La distillation fractionnée :

Les pétroles des différents gisements présentent des différences considérables du point de vue compositions.

Tous les dérivés liquides ou solides du pétrole sont des mélanges très complexes contenant souvent plusieurs dizaines d'hydrocarbures de propriétés suffisamment voisines.

La distillation fractionnée est un procédé de séparation qui utilise la différence des points d'ébullition entre des produits qui se trouvent mélangés, et même dissous les uns dans les autres dans la matière première.

III.3 . Courbe de distillation TBP :

Si la distillation est faite dans un appareillage présentant un nombre important d'étages, c'est à dire un appareillage à très bonne sélectivité équivalent à la succession d'un très grand nombre de distillations simples élémentaires, on obtient, en notant la température de la vapeur en fonction du pourcentage distillé, une courbe dite « TBP ». Cela signifie que les corps purs passent successivement en phase vapeur en tête de la colonne à distiller, à leur température d'ébullition, à la pression de marche de la colonne.

Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux, la longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température dans le mélange.

Si le mélange est très complexe (pétrole brut) . la succession des paliers n'est plus visible car les composants sont très nombreux avec des points d'ébullition voisin, et la courbe est en fait une courbe continue.

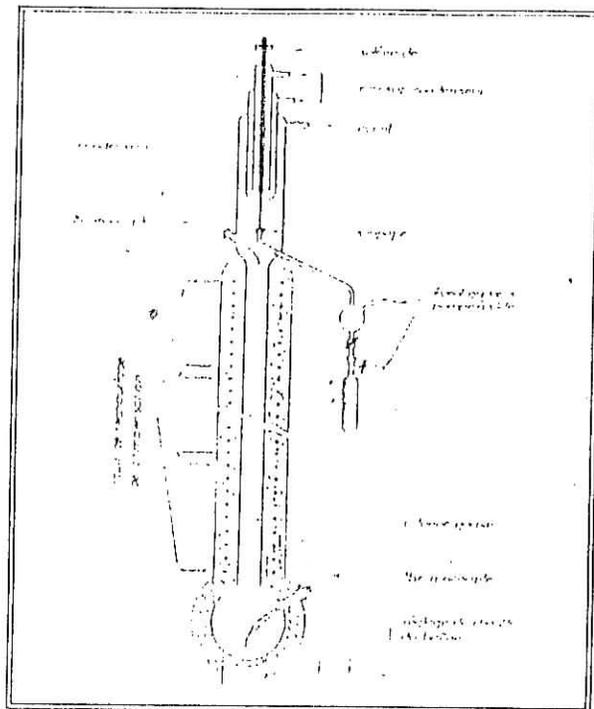


Fig.1.3 : Schéma d'un appareil de distillation TBP

III.4 : Courbe de distillation ASTM :

La distillation dite ASTM (American Standard for Testing Material) nous permet de prévoir le comportement de la coupe pétrolière ou du brut . En effet, la courbe ASTM fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition du pétrole brut.

L'appareillage présente un ballon de distillation pouvant contenir 100 ou 200 cm³ de produits 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.

L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensât à la sortie du tube. C'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est relevée régulièrement lorsque 5,10,20,...90 et 95% du produit sont distillés. Le maximum de température est le point final de distillation.

IV. LES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES DE SEPARATION :

Ces méthodes sont l'extraction et l'adsorption : par exemple, l'extraction des arènes par le gaz sulfureux, par le sulfate diméthyl, par l'aniline, etc. Elles font aussi l'objet de normes d'analyses, à titre d'exemple la norme américaine ASTM.

IV.1 : METHODES CHIMIQUES DE SEPARATION 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 issues 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 molécules, la sulfonation est la plus employée, pour la réaliser, différentes techniques ont été proposées.

IV.2 : LES METHODES PHYSIQUES :

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

a) Les méthodes spectrographiques :

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

b) La spectrographie infrarouge :

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

Certains auteurs ont proposé de doser, à la place des hydrocarbures individuels, les différents groupes fonctionnels, c'est-à-dire les groupements : CH₃ CH₂ et C. Les différentes méthodes qui ont été proposées utilisent soit l'adsorption dans le proche infrarouge (800-900 cm⁻¹) soit des longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels.

c) 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 mono moléculaires 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'onde.

d) La spectrométrie de masse :

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

IV.3 METHODES CHROMATOGRAPHIQUES DE SEPARATION ET D'ANALYSE DES PETROLES :

IV.3.1 : La chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie est une méthode physique d'analyse qui permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles, et une phase dite fixe ou stationnaire qui exerce

sur eux un effet retardateur. Les succès remarquables réalisés par la chromatographie en phase gazeuse dans la séparation des mélanges sont bien connus. Pourtant on estime que 20% seulement des substances organiques connues sont justiciables de la chromatographie en phase gazeuse sans modification chimique préalable de l'échantillon.

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 séparations difficiles.

La chromatographie en phase gazeuse reste cependant une méthode qui, pour nombre de séparation 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 de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse a connu, depuis une vingtaine d'années, un extraordinaire essor. C'est en fait, la seule technique qui permet de séparer, d'identifier et de déterminer la structure des constituants d'un mélange complexe sur des quantités très faibles. Une conséquence importante de l'utilisation de l'association CG-MS sur des mélanges complexes est le nombre élevé de spectres produits en peu de temps.

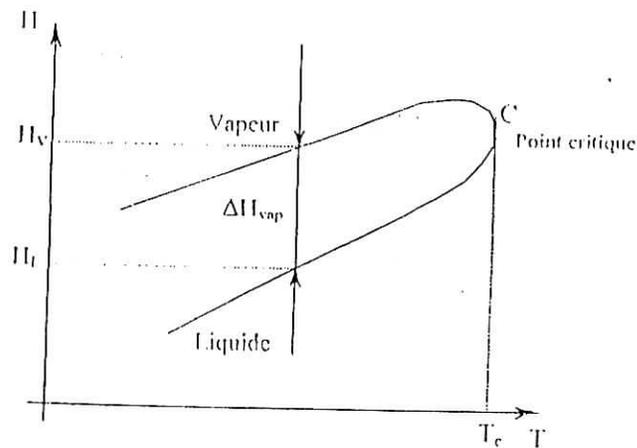
V. LES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES :

V.1. LES PROPRIETES CRITIQUES :

V.1.1. 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 liquides, solides et gaz. Dans le cas d'un mélange, la courbe de d'équilibre de vaporisation se décompose en deux courbes : courbe de bulle et courbe de rosée.



Représentation graphique de la chaleur de vaporisation pour un mélange

Cependant, malgré ces différences entre les courbes P-V-T des corps purs et des mélanges des corps purs, dans les deux cas, l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur 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 critique), 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 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 :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v} \right)_T = 0$$

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

V.2. MESURES EXPERIMENTALES :

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

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

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

V.3. ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES :

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

Si la composition a pu être déterminée par des méthodes physiques d'analyse, les lois d'additivité des mélanges peuvent être utilisées.

V.3.1. 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 tel que la température d'ébullition et la specific-gravity

❖ Lee et Kesler

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

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

❖ Riazi et Daubert (1980)

$$T_c = 24.2787 \times T_{mav}^{-2.3125} \times SpGr^{2.3201}$$

V.3.2. 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)

$$P_c = 3.12281 \times 10^9 \times T_{mav}^{-2.3125} \times SpGr^{2.3201}$$

❖ Penn-State

$$P_c = 3.4824 \times 10^9 \times T_{mav}^{-2.3177} \times SpGr^{2.4853}$$

V.3.3. Volume critique :

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

❖ Riazi et Daubert (1980) :

$$V_c = 7.5214 \times 10^5 \times T_{mav}^{0.2896} \times SpGr^{0.7666}$$

❖ **Riazi et Daubert (1987) :**

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

(θ_1, θ_2) couples de paramètres tels que $(T_{mav}, SpGr)$; (T_{mav}, I) $(M, SpGr)$ dont dépendent les valeurs des constantes .

V.3.4. Facteur de compressibilité critique :

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

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

La loi des états correspondants à deux paramètres prévoit qu'au point critique, le facteur de compressibilité critique a la même valeur pour tous les corps soit $Z_c=0.27$. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'il varie de 0.232 pour l'hydrogène, tout en restant néanmoins voisin de 0.25 pour l'eau à 0.30 pour la majorité des hydrocarbures. Pour cela, des corrélations sont proposées pour estimer ce facteur :

❖ **Lydersen (1955) :**

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

H_v : chaleur latente de vaporisation.

❖ **Lee et Kesler (1975) :**

$$Z_c = 0.291 - 0.08\omega$$

avec : ω le facteur acentrique.

V.3.5. Facteur acentrique :

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.

. Estimation du facteur acentrique :

Différentes corrélations sont disponibles pour l'estimation du facteur acentrique

❖ Lee - kesler (1976) :

$$\omega = \frac{-LnP_c - 5.92714 + 6.09648 \times \theta^{-1} + 1.28862 \times Ln\theta - 0.169347 \times \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \times \theta^{-1} - 13.4722 \times Ln\theta + 0.43577 \times \theta^6}$$

avec : $\theta = \frac{T_{eb}}{T_c}$

❖ Edmister

$$\omega = 3/7 \frac{\theta}{1-\theta} LogP_c - 1$$

❖ Watanasiri et al. (1985) :

$$\begin{aligned} \omega = & (0.92217 \times 10^{-3} \times T_{eb} + 0.507288 \times T_{eb} / M + 82.904 / M + 0.242 \times 10^{-5} \times (T_{eb} / SpGr)^2 \\ & - 0.2165 \times 10^{-4} \times T_{eb} \times M + 0.1261 \times 10^{-4} \times M^2 + 0.2016 \times 10^{-4} \times SpGr \times M^2 - 80.6495 \times T_{eb} / M \\ & - 0.3780 \times 10^{-2} \times T_{eb}^{2/3} / SpGr^2) \left(\frac{T_{eb}}{M} \right) \end{aligned}$$

❖ Skander, Souahi et Chitour :

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

avec N_c : nombre d'atomes de carbone.

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

Cette corrélation basée sur le nombre d'atome de carbone est proposée pour l'estimation du facteur acentrique des hydrocarbures de type n-paraffines, i-paraffines, 1-oléfines, n-alkylcyclohexane et n-alkylbenzènes .

VI. LES PROPRIETES OPTIQUES :

V.I.1. INDICE DE REFRACTION :

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 de réfraction « r » sur l'angle d'incidence est une constante indépendante de la valeur de l'angle d'incidence pour un milieu donné.

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

avec n : indice de réfraction.

V.I.1.2. Mesure expérimentale :

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

$$n_d^{t_0} = n_d^t - 4 \times 10^{-4} \times (t - t_0)$$

avec :

$$t_0 = 20^\circ\text{C}$$

t : température de mesure.

V.I.1.2 Estimation de l'indice de réfraction :

Plusieurs équations ont été proposées pour l'estimation de l'indice de réfraction des fractions pétrolières, parmi elles nous citons :

❖ LIPKIN et MARTIN (1954) :

$$n_D^{20} = \frac{69,878.d - 0,4044.A.d - 0,797.A + 136.566}{5,543.d - 0,746.A + 126.683}$$

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

❖ **Riazi-Daubert :**

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

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

❖ **Corrélation de Skander-Chitour :**

Ces auteurs proposent une équation générale de la forme :

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

avec N : nombre d'atomes de carbone.

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

V.I.2 INDICE DE CORRELATION :

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

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

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

paraffines : $0.267 < I < 0.273$

naphènes : $0.278 < I < 0.308$

aromatiques : $0.298 < I < 0.362$

V.I.2.1. Estimation de l'indice de corrélation :

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

❖ HUANG(1977) :

Pour $M < 200$:

$$I = 3.584 \times 10^{-3} \times T_{eb}^{1.0147} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.4787$$

Pour $M > 200$:

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

❖ Riazi et Daubert (1980) :

$$I = 0.3824 \times T_{eb} - T_{eb}^{1.09} \times \left(\frac{M}{d_4^{20}} \right) - 0.3984$$

❖ Riazi et Daubert (1987) :

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

θ_1, θ_2 couple de paramètres tels que $(T_{eb}, SpGr)$; $(M, SpGr)$ dont dépendent les valeurs des constantes a, b, c, e, et f

dans le cas où (θ_1, θ_2) sont respectivement $(T_{eb}, SpGr)$ l'équation devient :

pour $M=70-300$ et $T_{eb}=80 - 650^\circ\text{F}$

$$I = 0.02266 \times \exp(3.905 \times 10^{-4} T_{eb} + 2.468 SpGr - 5.704 \times 10^{-4} T_{eb} SpGr) T_{eb}^{5.1209} SpGr^{-0.71895}$$

pour $M=300-600$ et $T_{eb}=650 - 1000^\circ\text{F}$

$$I = 2.341 \times 10^{-4} \times \exp(6.464 \times 10^{-4} T_{eb} + 5.144 SpGr - 3.289 \times 10^{-4} T_{eb} SpGr) SpGr^{-3.333}$$

avec :

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

$SpGr$: specific gravity 60 :60°F

V.II . LES PROPRIETES SPECIFIQUES :

V.II .1 .FACTEUR DE CARACTERISATION KUOP :

NELSON , WATSON et MURPHY de la société UOP(Université Oil Products), ont proposé la formule suivante :

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

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

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

$Kuop = 13$: hydrocarbures paraffiniques normaux et iso

$Kuop = 12$:hydrocarbures mixtes où le cycle et la chaîne sont équivalents.

$Kuop = 11$:hydrocarbures naphéniques ou aromatiques légèrement substituées

$Kuop = 10$:hydrocarbures aromatiques purs.

V.II.1.1.Estimation du facteur de caractérisation :

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

❖ Watson :

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

❖ Whiston(1983) :

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

❖ Skander,Souahi et Chitour :

$$Kuop = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4$$

avec : N nombre d'atomes de carbone.

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

V.II 2. POINT D' ANILINE :

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 .
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 des 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.

IX.2.1. Mesure expérimentale :

La méthode de mesure du point d'aniline des produits pétroliers est régie par des normes telle la norme ASTM D61164.

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

IX.2.2. Estimation du point d'aniline :

Il existe des méthodes de calcul du point d'aniline des fractions pétrolières, nous citons :

❖ **Additivité :**

$$PA = PA_p \times x_p + PA_N \times x_N + PA_A \times x_A$$

❖ **Robert :**

$$PA = \frac{(M - 1705.45 \times n + 792.93 \times d - 3287)}{4.553}$$

❖ **Dermoune-Chitour :**

$$PA_p = 5.29054623844 \times 10^{-4} \times T_{eb}^5 + 2.892684796 \times 10^{-6} \times T_{eb}^4 - 1.00060078 \times T_{eb}^3 + 0.0594427 \times T_{eb}^2 - 2.77265836 \times T_{eb} + 116.988368$$

$$PA_N = -3.13913 \times 10^{-8} \times T_{eb}^5 + 1.8588 \times 10^{-5} \times T_{eb}^4 - 0.00454060 \times T_{eb}^3 + 0.45099 \times T_{eb}^2 - 22.249927 \times T_{eb} + 421.421921$$

$$PA_A = -2.282 \times 10^{-7} \times T_{eb}^4 + 0.000132 \times T_{eb}^3 - 0.00285 \times T_{eb}^2 + 2.74435 \times T_{eb} - 112.168843$$

❖ Skander- Chitour :

$$PA_p = 333.64213 + \frac{97.486266}{\left(1 + \left(\frac{N_p}{22.396911}\right) - 2.0066929\right)}$$

$$PA_N = 296.00338 + \frac{97.638592}{\left(1 + \left(\frac{N_N}{12.98634}\right) - 2.7272983\right)}$$

$$PA_A = 237.028 + \frac{634.49156}{\left(1 + \left(\frac{N_A}{50.006516}\right) - 2.3025448\right)}$$

VIII . LES PROPRIETES DE TRANSPORT

VIII.1. PREDICTION DE LA DENSITE :

a. *La densité des corps purs :*

❖ **Corrélation de Skander-Chitour**

La corrélation proposée est basée sur la contribution du groupement _CH2 :

$$d_4^{20} = a + \frac{b}{\left[1 + (N/c)^d\right]}$$

où :

d_4^{20} :densité à 20°C

N : nombre d'atome de carbone

A a , b , c , d constantes données pour les trois familles d'hydrocarbures.

❖ **Corrélation de Dermoune-Chitour (1990) :**

Ces corrélations sont valables pour les fractions pétrolières légères dont les températures d'ébullition sont

Paraffines : $35 < T_{eb} < 175^{\circ}\text{C}$

Naphtènes : $50 < T_{eb} < 185^{\circ}\text{C}$

Aromatiques : $80 < T_{eb} < 185^{\circ}\text{C}$

Elles sont basées sur la compilation des valeurs données par l'API projet 44, pour les différentes familles d'hydrocarbures.

$$\ln(d_p) = 7075 \times 10^{-4} M + 3.835 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.5613$$

$$\ln(d_N) = 1.887 \times 10^{-4} M + 1.044 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.7469$$

$$\ln(d_A) = 1.889 \times 10^{-4} M - 1.005 \times 10^{-4} T_{eb} + 0.8965$$

où :

d_p d_N d_A densités des trois familles d'hydrocarbures.

T_{eb} température d'ébullition.

M : la masse molaire

Pour les fractions pétrolières lourdes à partir de 200°C , on peut utiliser la corrélation suivante :

❖ **Bouamra-Chitour (1991) :**

$$d_p = -14.3 \times 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.73 \times 10^{-8} T_{eb}^2 + 49.44 \times 10^{-5} T_{eb} + 0.840$$

$$d_N = 29.8610 \times 10^{-11} T_{eb}^3 - 7.72 \times 10^{-7} T_{eb}^2 + 72.65 \times 10^{-5} T_{eb} + 0.5995$$

$$d_{Ap} = -1.457 \times 10^{-8} T_{eb}^3 - 2.86 \times 10^{-5} T_{eb}^2 - 1.87 \times 10^{-2} T_{eb} + 0.490$$

b. la densité des mélanges de corps purs :

la densité est une propriété additive, il est donc possible de la calculer pour n'importe quel mélange de corps purs, **connaissant sa compositions** qualitative et quantitative, en sommant la densité de chaque constituant :

$$d = \sum X_i d_i$$

X_i : fraction volumique du constituant i .
 D_i : densité du constituant i .

c. La densité des fractions pétrolières :

Connaissant la composition molaire en paraffines , en naphènes et en aromatiques , La densité de la fraction pétrolière peut être calculée en admettant l'additivité des densités des fractions :

$$d = X_p d_p + X_A d_A + X_N d_N$$

ces trois dernières corrélations peuvent être utilisées en considérant la fraction pétrolière comme une paraffine, un naphène ou un aromatique.

PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS , LOI DES ETATS CORESPONDANTS , METHODE DE CONTRIBUTION DE-GROUPES.

I : INTRODUCTION :

En se rappelant du comportement des fluides, nous insistons sur certaines propriétés, coordonnées critiques, tension de vapeur par exemple, dont la connaissance est pratiquement indispensable à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques. La démarche que suivrait le plus souvent cette évaluation est : calcul des propriétés à l'état de gaz parfait, puis des grandeurs résiduelles.

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

II. LOIS DES ETATS CORESPONDANTS :

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

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

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

III. LES CORRELATIONS PROPRIETES STRUCTURE :

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

L'évolution régulière des propriétés des constituants d'une série homologue 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 à 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 y a lieu, par ailleurs, de distinguer les contributions de groupes selon quelles 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.

III.1. FONDEMENT THERMODYNAMIQUE :

La base fondamentale de ces méthodes qui ont pour but d'établir des relations entre les propriétés et la structure moléculaire découle 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 est 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 et s'exprime en fonction des niveaux énergétiques ϵ_i des molécules dus 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 intra-atomiques.

La relation donnant cette énergie est la suivante :

$$U - U_0 = \sum n_i \cdot \epsilon_i$$

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

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

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i/kT}$$

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 :

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

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

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

Les deux premiers termes sont fonction des paramètres caractéristiques de la molécule. Quand aux mouvements de vibration, la fonction de partition correspondante est fonction des fréquences de vibration.

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

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

IV. APPLICATION DE LA METHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES AU CALCUL DES PROPRIETES DES CORPS PURS :

Dans ce qui suit, nous nous proposons de présenter les corrélations de contribution de groupes les plus connues pour la prédiction des propriétés thermodynamiques et des propriétés critiques du gaz idéal.

IV.1. PREDICTION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES :

De nombreuses corrélations de contribution de groupes sont proposés pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des composés organiques à l'état de gaz parfait, parmi ces méthodes, nous pouvons citer les deux propriétés que nous allons étudier dans la partie calcul :

❖ Corrélation de Joback :

Cet auteur a établi des corrélations pour l'estimation de l'enthalpie de formation et l'énergie libre de formation ainsi que la capacité calorifique du gaz idéal en fonction de la température.

$$\Delta H_f(298K) = 6829 + \sum n_i \Delta H_{f_i}$$

$$\Delta G_f(298K) = 5388 + \sum n_i \Delta G_{f_i}$$

$$C_p = (\sum n_i \Delta a - 3793) + (\sum n_i \Delta b + 0.210T) + (\sum n_i \Delta c - 3.9 \times 10^4)T^2 + (\sum n_i \Delta d + 2.06 \times 10^7)T^3$$

où a , b , d sont des constantes données en littérature.

❖ Corrélation de Thinh et al. :

Ces auteurs proposent des équations de contribution de groupes pour la prédiction de l'enthalpie de formation, l'énergie libre de formation, l'entropie et la capacité calorifique pour les hydrocarbures :

$$\Delta H_f = \sum n_i \Delta H_i$$

$$\Delta G_f = \sum n_i \Delta G_i$$

$$S^0 = \sum n_i \Delta S_i$$

$$C_p(T) = \sum n_i \left[A + B_1 \exp\left(\frac{-C_1}{T^{n_1}}\right) - B_2 \exp\left(\frac{-C_2}{T^{n_2}}\right) \right]$$

IV.2. PREDICTION DES COORDONNEES CRITIQUES :

La connaissance des coordonnées critiques constitue un point de passage obligé chaque fois que l'on souhaite appliquer l'une des corrélations par états correspondants ; de nombreuses corrélations de contribution de groupes ont été proposées dans la littérature pour prédire ces propriétés . Simmorck et al (1986) citent cinquante six méthodes pour le calcul de la température critique, cinquante cinq pour la pression critique et cinquante quatre pour le volume critique. Le choix est d'autant plus difficile que, selon la famille considérée, l'une ou l'autre de ces méthode paraît préalable .

❖ Lydersen (1955) :

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

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

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

où $\Delta T, \Delta P, \Delta v$ représentent les incréments attribués aux groupes constitutifs pour le calcul de la température, de la pression et du volume critiques , T_b la température d'ébullition à la pression atmosphérique et n le nombre d'atomes de la molécule.

IV.5. APPLICATION AU CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE :

Parmi les méthodes de contribution de groupes ; nous pouvons citer :

❖ La méthode ASOG :

Introduite par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969) cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi (1979) puis par Tochigi et al (1981)

Le terme combinatoire s'exprime en s'inspirant de la théorie de Flory ; désignant par v_i le nombre d'atome contenu dans le constituant i , à l'exception des atomes d'hydrogène, on écrit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i, \text{résiduel}}$$

$$\ln \gamma_{i, \text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i})$$

$$\ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j v_j x_j}$$

dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes Γ_k sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^{ng} a_{k,j} X_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l a_{l,k}}{\sum_{m=1}^{ng} a_{l,m} X_m}$$

où X_l représente la fraction du groupe l dans le mélange :

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_{l,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}}$$

$v_{l,i}$ désignant le nombre de groupe i dans le constituant i .
les paramètres d'interaction entre groupes $a_{k,l}$ dépendent de la température selon la relation :

$$\ln a_{k,j} = m_{k,j} + \frac{n_{k,j}}{T}$$

où $m_{k,j}$ et $n_{k,j}$ ont été obtenus par régression de données d'équilibre liquide-vapeur .

❖ Méthode de l'UNIFAC :

La méthode UNIFAC a été proposée par Fredeslund et al (1975). Elle découle directement du formalisme défini par Wilson et de la méthode UNIQUAC .
Ainsi le terme combinatoire se calcule à partir de l'expression de Stavermann-Guggenheim :

$$g_{\text{combinatoire}}^E = RT \left[\sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right]$$

dont on déduit l'expression des coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

avec $z=10$

pour calculer les fractions de volume et de surface des constituants il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux-ci seront calculés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k par des règles d'additivité simples :

$$r_i = \sum_k v_{k,i} R_k, \quad q_i = \sum_k v_{k,i} Q_k$$

pour obtenir le terme résiduel :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i})$$

on doit calculer les coefficients d'activité des groupes Γ_k ; la méthode UNIQUAC en donne l'expression :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{ng} \Theta_j \Psi_{j,k} \right) - \sum_{j=1}^{ng} \frac{\Theta_j \Psi_{k,j}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \Psi_{m,j}} \right]$$

où figurent les fractions des surfaces des groupes Θ_k , déduites de leur fraction molaire X_k par les expressions :

$$\Theta_k = \frac{X_k Q_k}{\sum_{m=1}^{ng} X_m Q_m}$$

et

$$X_i = \frac{\sum_j x_j v_{i,j}}{\sum_j x_j \sum_j v_{k,j}}$$

les paramètres d'interaction entre groupes $\Psi_{k,l}$ dépendent de la nature :

$$\Psi_{k,l} = \exp\left(-\frac{a_{k,l}}{T}\right)$$

V.CONCLUSION :

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

ETABLISSEMENT DE NOUVELLES CORRELATIONS DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES ET LEUR APPLICATION AUX MELANGES D'HYDROCARBURES

I. INTRODUCTION:

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

Pour pallier aux insuffisances des méthodes existantes, nous nous sommes proposés d'établir de nouvelles corrélations de contribution de groupes pour la prédiction de deux propriétés thermodynamiques : l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard du gaz parfait.

Nous nous sommes intéressés en dernier lieu, à appliquer ces corrélations aux mélanges d'hydrocarbures de composition connue, en appliquant les règles d'additivité conventionnelles.

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

II. DEMARCHE SUIVIE :

1^{ERE} ETAPE : COLLECTE DES DONNEES

cette étape a consisté en la collecte de données des propriétés des hydrocarbures purs appartenant à différentes familles chimiques et ce partir des banques de données, développés par des centres de recherche de renommée internationale. L'opportunité nous a été offerte de consulter les bases de données du DIPPR, développé par The institute of Chemical Engineering de l'université de Pennsylvanie, et, 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 propriétés concernant les hydrocarbures de types normales paraffines, iso paraffines, oléfines, alcynes, naphènes et aromatiques.

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

2^{EME} ETAPE : DEFINITION DES GROUPEMENT STRUCTURAUX

A partir de la base de données établie, nous avons procéder aux choix des groupement structuraux susceptibles d'apporter leurs contributions aux propriétés macroscopiques des hydrocarbures étudiés. Nous avons ainsi sélectionné les

groupements chimiques suivants, caractéristiques pour chaque type de famille d'hydrocarbures :

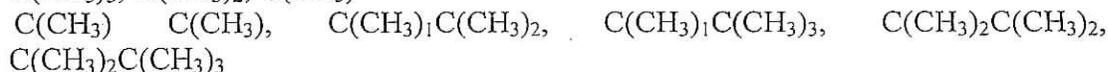
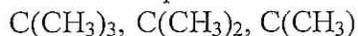
groupements structuraux

-CH ₃	-CH ₂		caractéristiques des normales paraffines	
-CH<	>C<		caractéristiques des paraffines ramifiées	
=CH ₂	=CH-	-C<	=C=	caractéristiques des alcènes (ou oléfines)
≡CH	≡C-			caractéristiques des alcynes.

Sur la bases de ces différents groupement, nous avons déterminé pour chaque hydrocarbure de la base de donnés le nombre de chacun des groupements spécifiques présents dans les différentes molécules. Il est a signaler qu'aucune distinction na été faite entre un groupement présent dans une chaîne linéaire et le même type de groupement lorsqu il est présent dans le cycle. Ainsi par exemple, la même contribution est attribué aux groupement -CH₂ du n-hexane et du cyclohexane, 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 les différentes familles d'hydrocarbures, en l'occurrences les naphènes et les aromatiques par rapport aux autres familles aliphatiques. Pour pallier à cela, nous avons introduit des facteurs correctifs dans la corrélation de contribution de groupes pour tenir compte de ces effets comme ceci :

1. Effets de proximité dues à la présence de groupements de type -CH₃



2. Corrections dues aux cycle saturé (cas de naphènes). Ces correction différent en fonction du nombre d'atomes du carbone présents dans le cycle.

3. Corrections dues aux différences de positions cis et trans dans le cas des molécules de types oléfines et naphènes.

4. Corrections dues au noyau aromatique.

5. Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques di-substituées positions ortho, méta et para.

6. Corrections dues aux différentes substitutions sur les molécules aromatiques Trisubstituées, tétrasubstituées et pentasubstituées

3^{EME} ETAPE ÉTABLISSEMENT D'UNE NOUVELLE CORRELATION GENERALISEE

Une fois les donnés des propriétés 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 θ et les valeurs des contributions $\Delta\theta_i$, des groupements de type i , tel que le montre l'équation suivante

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

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 Levenberg-Marquardt (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 précédente 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 : (voir tableau)

Cas	EQUATION
1-a	$\theta = b * \sum \Delta\theta_i$
1-c	$\text{Exp}(\theta/p) = b * \sum \Delta\theta_i$
1-d	$(1/\theta)^p = b * \sum \Delta\theta_i$
1-e	$(MM/\theta) = b * \sum \Delta\theta_i$
1-f	$(Tb/\theta) = b * \sum \Delta\theta_i$
2-a	$\theta = a + b * \sum \Delta\theta_i$
2-c	$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * \sum \Delta\theta_i$
2-d	$(1/\theta)^p = a + b * \sum \Delta\theta_i$
2-e	$(MM/\theta) = a + b * \sum \Delta\theta_i$
2-f	$(Tb/\theta) = a + b * \sum \Delta\theta_i$
3-a	$\theta = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m$
3-c	$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m$
3-d	$(1/\theta)^p = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m$
3-e	$(MM/\theta) = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m$
3-f	$(Tb/\theta) = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m$
4-a	$\theta = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m + d (\sum \Delta\theta_i)^n$
4-c	$\text{Exp}(\theta/p) = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m + d (\sum \Delta\theta_i)^n$
4-d	$(1/\theta)^p = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m + d (\sum \Delta\theta_i)^n$
4-e	$(MM/\theta) = a + b * \sum \Delta\theta_i + c (\sum \Delta\theta_i)^m + d (\sum \Delta\theta_i)^n$

4-f	$(T_b/\theta) = a + b \cdot \Sigma \Delta \theta_i + c (\Sigma \Delta \theta_i)^m + d (\Sigma \Delta \theta_i)^n$
-----	---

Les différentes formes de l'équation $f(\theta)$

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

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

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

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

Les 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 la base de données et également par leur pouvoir d'extrapolation aux hydrocarbures lourds.

Une fois les paramètres déterminées pour chaque équation, nous évaluons les écarts moyens en prenant en considération les différentes familles d'hydrocarbures étudiées. Sur la base de ces écarts, nous sélectionnons les équations ayant présentés relativement les plus faibles déviations par rapport aux valeurs tabulées. Par la suite, nous choisissons parmi les équations sélectionnées, la corrélation qui permet d'extrapoler de la meilleure manière possible la propriété étudiée aux hydrocarbures à longue chaînes hydrocarbonées. Pour cela nous prenons à chaque fois à une méthode de référence à savoir la corrélation de Thinh et al. Et ce à défaut de valeurs expérimentales.

Enfin, les équations sélectionnées pour chacune des deux propriétés étudiées, sont appliquées aux quelques mélanges binaires et ternaires.

III. Résultats obtenus :

III.1. les corrélations établies pour l'enthalpie de formation et l'entropie standard :

En testant les 20 équations découlant de la forme généralisée, pour les deux propriétés étudiées, nous avons trouvés des résultats qui sont données dans les tableaux 1 et 2 :

Tableau 1 : Résultats obtenus dans le cas de l'entropie S0

familles	n-paraffines		i-paraffines		oléfines		Alcyne		naphtènes		Aromatiques		
Nb. Pts	17		181		51		36		67		106		458
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	AAD _{moy}
Equation 1-a	0.53	4.32	1.54	12.07	2.24	13.02	1.58	7.69	8.57	56.86	1.11	7.10	2.25
Equation 1-c	1.08	4.40	1.05	11.52	12.33	53.25	1.52	5.32	10.72	67.61	2.03	11.83	3.72
Equation 1-d	0.59	4.05	1.25	10.33	8.66	42.23	4.23	9.58	5.72	30.06	0.95	2.95	3.92
Equation 1-e	5.62	33.20	1.87	10.61	9.56	35.55	2.54	6.36	3.66	8.99	26.37	101.18	3.68
Equation 1-f	1.78	13.52	0.98	11.45	11.23	48.52	2.36	6.02	3.44	9.54	2.29	20.96	3.61
Equation 2-a	0.53	4.32	1.43	12.98	3.21	15.02	1.58	7.99	2.56	10.23	0.89	6.48	2.27
Equation 2-c	0.63	3.91	1.05	11.52	16.33	58.86	1.52	5.23	4.01	9.63	6.51	36.36	4.26
Equation 2-d	0.59	4.05	1.30	11.02	8.59	40.36	5.02	8.99	5.01	9.99	1.85	19.95	4.09
Equation 2-e	5.62	33.18	1.99	11.12	12.26	36.41	2.33	5.99	3.66	10.01	0.97	2.91	4.02
Equation 2-f	1.78	13.52	1.08	11.13	15.69	50.23	2.44	6.01	3.58	9.88	1.80	13.92	4.25
Equation 3-a	0.59	4.04	1.64	10.98	3.21	15.02	1.60	6.88	2.56	9.66	0.90	4.58	2.46
Equation 3-c	0.63	3.85	1.46	12.03	16.33	60.02	1.54	5.08	3.44	8.99	6.96	31.81	4.45
Equation 3-d	0.58	4.11	1.33	10.25	8.59	40.02	5.01	9.33	5.03	9.67	0.90	5.36	3.8
Equation 3-e	0.56	3.34	0.99	12.08	13.84	38.23	3.02	7.01	3.76	8.89	1.00	3.33	3.83
Equation 3-f	1.85	14.08	1.09	13.54	15.69	50.23	3.25	8.04	3.56	10.47	1.80	14.00	4.99
Equation 4-a	0.59	1.29	1.66	11.45	3.21	15.02	1.60	6.98	2.76	9.67	0.89	4.88	2.75
Equation 4-c	.84	3.61	1.11	11.78	15.26	60.02	1.46	5.88	3.56	9.89	5.58	26.34	4.27
Equation 4-d	2.93	14.05	1.04	12.04	10.01	36.26	5.32	8.99	5.36	10.89	0.89	2.56	3.82
Equation 4-e	0.36	3.35	1.35	11.97	12.09	36.25	4.99	8.55	4.02	9.69	0.92	3.85	4.18
Equation 4-f	1.88	11.41	1.08	10.23	18.54	52.26	6.01	9.02	3.89	10.55	1.80	14.06	5.54

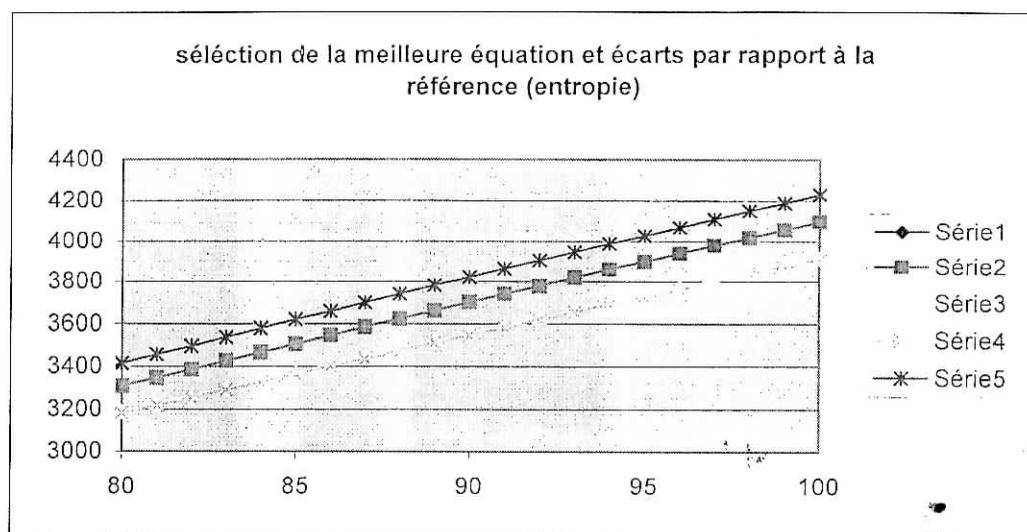
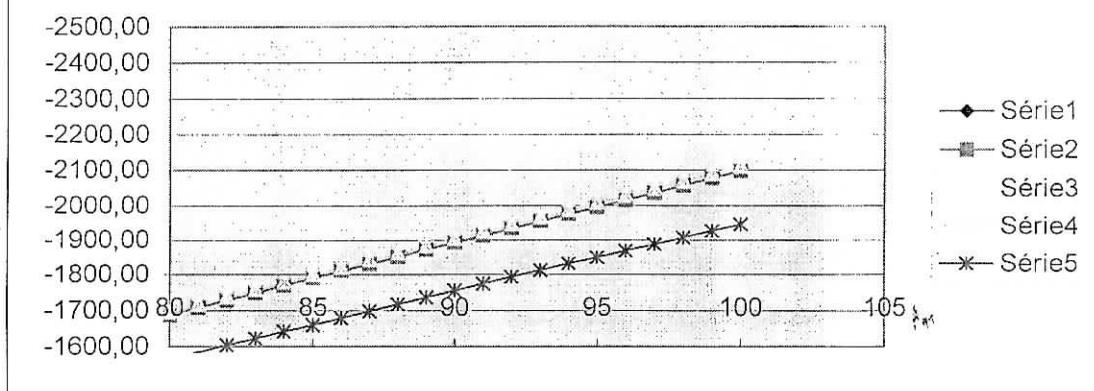


Tableau 2 : Résultats obtenus dans le cas de l'enthalpie de formation H_f

millés Nb.Pts	n-paraffines 17		i-paraffines 181		oléfines 51		Alcynes 36		naphtènes 67		Aromatiques 106		AAD _{mov} 458
	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	%AAD	%MAD	
équation 1-a	0.76	5.92	1.51	8.37	1.45	2.45	1.45	3.21	1.38	2.05	1.67	2.15	1.49
équation 1-c	0.77	6.16	1.5	8.11	1.36	2.18	1.53	2.04	1.65	2.58	1.68	2.01	1.52
équation 1-d	0.76	5.92	1.51	8.37	1.87	3.01	2.17	3.35	2.01	3.45	2.04	3.12	1.77
équation 1-f	1.66	4.06	16.97	100	2.53	4.02	3.45	5.60	1.59	2.14	1.23	2.35	7.84
équation 2-a	0.76	5.92	1.5	8.37	1.40	2.51	1.24	2.87	1.35	2.14	1.47	2.54	1.41
équation 2-c	0.80	6.20	3.70	476.3	1.35	2.21	1.54	3.63	1.70	2.27	1.68	3.02	2.40
équation 2-d	0.75	5.92	1.51	8.37	1.85	3.01	2.97	4.02	1.94	2.54	1.97	2.84	1.80
équation 2-f	1.66	4.06	2.21	3.00	2.23	4.01	3.02	4.13	1.43	2.56	1.48	2.06	1.97
équation 3-a	0.76	5.88	1.50	4.34	1.25	2.21	1.26	2.25	1.40	2.13	1.68	2.69	1.45
équation 3-c	0.77	5.91	3.70	46.32	1.36	2.54	1.56	5.6	1.45	2.51	1.59	2.34	2.34
équation 3-d	0.76	5.88	1.5	8.26	2.63	2.24	2.89	4.02	2.03	3.00	1.97	2.64	1.86
équation 3-f	0.86	5.10	2.21	3.01	2.38	4.33	3.10	4.02	1.25	2.14	2.11	3.24	2.09
équation 4-a	0.76	5.87	1.50	8.28	1.26	3.54	1.26	2.25	1.16	2.05	1.65	2.35	1.91
équation 4-c	0.77	6.31	1.51	8.02	1.29	2.47	1.55	5.46	1.58	1.97	1.64	3.24	1.50
équation 4-d	0.76	5.83	1.51	8.37	2.04	4.01	3.02	3.89	1.47	2.04	1.57	2.04	1.67
équation 4-f	0.83	5.11	2.25	3.65	2.57	3.02	3.21	4.12	1.47	2.54	1.66	2.33	2.06

figure 1: écarts enregistrés entre la corrélation proposée et les données de référence (enthalpie de formation)



En appliquant les critères de sélection pour le choix de la meilleure corrélation permettant d'estimer l'enthalpie de formation et l'entropie, nous avons pu sélectionner l'équation 2-a dans le cas de l'enthalpie de formation et l'équation 1-a pour l'entropie.

En effet, ces deux équations sont celles qui se rapprochent mieux de la méthodes de référence (Thin et al.), s'agissant des hydrocarbures lourds à longue chaîne hydrocarbonée.

A titre d'exemple, nous présentons ci après des résultats obtenus en appliquant nos méthodes et celle de la littérature, pour l'estimation de l'enthalpie de formation et l'entropie de trois hydrocarbures purs appartenant à la famille des n-paraffines, naphènes et aromatiques.

Corps purs	S°(tabulée)	S°(corrél prop)	E(%)	Thin et al	E(%)
n-octadécane	859,79	860,78	0,12	855,91	0,45
n-propylcyclohexa	420	413,52	1,54	415,61	1,05
butylbenzène	439,89	435,27	1,05	436,76	0,71

Résultats obtenus pour l'entropie et comparaison avec la littérature

(corps purs)

Corps purs	Hf°(tabulée)	Hf°(corrél prop)	E(%)	Thinh et al	E(%)
n-octadécane	-414.57	-414.37	0.04	-414.60	0.05
n-éthylcyclobutane	-27.7	-26.98	2.5	-27.61	2.28
butylbenzène	-13.14	-14.01	6.62	-13.05	7.35

Résultats obtenus pour l'enthalpie et comparaison avec la littérature
(corps purs)

nous remarquons que les résultats obtenus pour la corrélation sélectionnée sont satisfaisants . il y a à dire que ces écarts sont plus remarquables dans le cas des aromatiques .

IV. APPLICATION DES CORRELATIONS PROPOSEES AUX MELANGES D'HYDROCARBURES :

Dans cette partie, nous avons tenté d'appliquer les corrélations élaborées à des mélanges binaires et ternaires afin d'estimer leur propriétés moyennes.

Pour cela nous avons admis l'hypothèse de l'additivité, à savoir :

$$Hf_{mel} = \sum Hf_i x_i$$

$$S_{mel} = \sum S_i x_i$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i .

IV.1. Mélanges binaires :

dans le tableau qui suit , nous donnons les caractéristiques des mélanges sur les quels nous avons tester nos corrélations . Ainsi les résultats obtenus pour le calcul des deux propriétés. Ces mélanges ne sont pas choisis d'une façon aléatoire, les compositions et la nature des hydrocarbures sont choisis pour mettre à chaque fois un effet.

Hydrocarbure1	Hydrocarbure2	%n1	%n2	S1cal	S2cal	Scal	S1tab	S2tab	Sthéo	E%
n-Héxane	n-Décane	30	70	387.21	545.07	497.71	388.85	554.79	505.008	1.45
Cyclohexane	Mét-Cyclohexane	60	40	260.02	326.45	286.75	297.5	343.4	315.86	9.22
Toluène	Methyl-Benzène	40	60	314.37	475.58	411.09	320.99	479.18	415.90	1.16
Benzène	n-Décane	50	50	278.19	545.07	411.63	269.3	554.79	412.04	0.10
Cyclohexane	Ethylbenzène	50	50	260.02	354.67	307.34	297.5	360.63	329.06	6.60
Cyclohexane	n-Tétradécane	50	50	260.02	702.92	481.47	297.5	702.79	500.14	3.73

Résultats obtenus pour l'entropie (mélanges binaires)

Les résultats obtenus par la corrélation proposée donnent des écarts satisfaisants, le maximum est de 6.6%. la règle d'additivité appliquée à ces mélanges à donné des faibles écarts.

Hydrocarbure1	Hydrocarbure2	%n1	%n2	S1cal	S2cal	Scal	S1(Thinh)	S2(Thinh)	S(Thinh)	E%
n-Héxane	n-Décane	30	70	387.21	545.07	497.71	385.21	551.54	501.64	0.78
Cyclohexane	Mét-Cyclohexane	60	40	260.02	326.45	286.75	294.6	339.98	312.75	8.31
Toluène	Methyl-Benzène	40	60	314.37	475.58	411.09	318.41	477.08	413.61	0.61
Benzène	n-Décane	50	50	278.19	545.07	411.63	266.3	551.54	408.92	0.66
Cyclohexane	Ethylbenzène	50	50	260.02	354.67	307.34	294.6	359.1	326.85	5.97
Cyclohexane	n-Tétradécane	50	50	260.02	702.92	481.47	294.6	699.89	497.24	3.17

Comparaison des résultats obtenus pour l'entropies avec la littérature (mélanges binaires)

Hydrocarbure1	Hydrocarbure2	%n1	%n2	Hf1cal	Hf2cal	Hf cal	Hf 1tab	Hf 2tab	Hf théo	E%
n-Héxane	n-Décane	30	70	-168.05	-250.16	-225.51	-166.92	-294.53	-256.2	12.11
Cyclohexane	Mét-Cyclohexane	60	40	-118.4	-165.12	-137.08	-123.1	-171.6	-142.5	3.8
Toluène	Methyl-Benzène	40	60	43.25	14.28	25.86	50.17	19.08	31.51	17.9
Benzène	n-Décane	50	50	79.14	-250.16	-85.51	82.88	-294.53	-105.8	19.17
Cyclohexane	Ethylbenzène	50	50	-118.4	22.17	-48.115	-123.1	29.92	-46.6	3.24
Cyclohexane	n-Tétradécane	50	50	-118.4	-332.26	-391.46	-123.1	-373.31	-248.2	57.71

Résultats obtenus pour l'enthalpie (mélanges binaires)

Hydrocarbure1	Hydrocarbure2	%n1	%n2	Hf 1 cal	Hf 2 cal	Hf cal	Hf 1 (Thinh)	Hf 2 (Thinh)	Hf (Thinh)	E%
n-Héxane	n-Décane	30	70	-168.05	-250.16	-225.51	-168.5	-274.21	-141.39	59.4
Cyclohexane	Mét-Cyclohexane	60	40	-118.4	-165.12	-137.08	-121.35	-169.14	-140.46	2.07
Toluène	Methyl-Benzène	40	60	43.25	14.28	25.86	46.35	18.18	29.44	12.16
Benzène	n-Décane	50	50	79.14	-250.16	-85.51	80.89	-274.21	-52.5	62.8
Cyclohexane	Ethylbenzène	50	50	-118.4	22.17	-48.115	-121.35	27.78	-73.03	34.12
Cyclohexane	n-Tétradécane	50	50	-118.4	-332.26	-391.46	-121.35	-359.69	-240.52	62.75

Comparaison des résultats obtenus pour l'enthalpie avec la littérature (mélanges binaires)

nous remarquons que les écarts entre la méthodes proposée et les valeurs tabulées sont faibles et ce dans le cas de l'entropie . dans le cas de l'enthalpie de formation on remarque que les écarts sont assez élevés.

IV.2. Application au mélange ternaire :

Dans ce qui suit nous proposons d'appliquer la corrélation sélectionnée sur un mélange ternaire qui englobe trois constituants des trois familles d'hydrocarbures.

Dans le tableau qui suit, nous donnons les caractéristiques du mélange sur lequel nous avons tester nos corrélations :

mélange	N1%
n-Tridécane	32.94
Cyclohexane	31.85
pentylbenzène	35.66

Les résultats obtenus lors de l'application de la méthode sélectionnée sur ces mélanges sont présentés dans le tableau suivant :

Mélange	n-tridécane	cyclohexane	propylbenzène
N%	0.32	0.33	0.35
Hf calculée (corrélation)	-311.74	-118.4	5.71
Hf tabulée	-311.42	-123.1	7.91
S° calculée (corrélation)	663.45	333.84	399.65
S° tabulée	663.54	297.5	400.25
Hf(théorique)	-134.46		
Hf(tabulée)	-135.04		
E%	0.43		
S° (théorique)	455.67		
S° (tabulée)	444.64		
E%	2.48		

Tableau : calcul de l'entropie et l'enthalpie pour le mélange ternaire et les écarts par rapport aux valeurs tabulées.

Nous pouvons dire que les écarts calculés par rapport aux valeurs théoriques sont faibles et acceptables . nous ajoutons que dans le cas de l'entropie l'écart est plus élevé à celui de l'enthalpie.

V. CONCLUSION GENERALE :

Dans notre étude, nous avons proposé de nouvelles corrélations basées sur le principe de contribution de groupes pour deux propriétés thermodynamiques, l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard. Ces méthodes ont été établies sur la base des données recueillies de la banque TRC.

Les corrélations établies ont donné des écarts faibles par rapport aux valeurs de références.

L'application aux mélanges donne des résultats assez satisfaisants par rapport aux valeurs donnés dans les tables .

Une validation des équations proposés, consisterait à tester les équations établies à des mélanges complexes tels que les fractions pétrolières.

Nous dirons que les méthodes proposées possèdent un grand intérêt pratique car elle permet d'éviter les recours aux manipulations expérimentales qui ne sont pas toujours réalisables .

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Chems Eddine CHITOUR, «RAFFINAGE : les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Edition OPU, tome 1 Alger, 1999
2. Chems Eddine CHITOUR, «RAFFINAGE : thermodynamique des fluides réels », Edition OPU, tome 2 Alger, 1998.
3. Chems Eddine CHITOUR, «RAFFINAGE : les propriétés thermiques », Edition OPU, tome 3 Alger, 1999.
5. Chems Eddine CHITOUR, «Corrélation du pétrole brut et des fractions pétrolières », Edition OPU, tome 2, Alger, 1983.
6. DIPPR, Design Institute of Chemical Engineers, (1983).
7. Maxwell, J.B, data book on hydrocarbon, Ed Van Nostrand, (1961).
8. Vidal. J, «Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique », publication de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, tome 1 et 2, (1974) .
9. Whuitier, P, «le pétrole : raffinage et génie chimique », tome 1, Ed Technip, (1972).
10. American Petroleum Institute, API Technical Data Book, Petroleum refining, New York, (1983).