

3/98

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

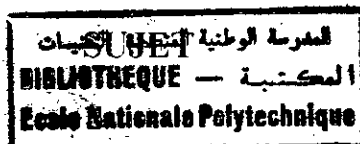
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONNALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES



**MODIFICATION DES EQUATIONS D'ETAT POUR UNE
MEILLEURE PREDICTION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES PETROLES BRUTS**

Proposé par
Pr. CHITOUR C. E.
SOUANI F.


Etudié par :
CHABANI M.
REGGABI A.

Dirigé par :
Pr. CHITOUR C. E.
SOUANI F.
SATOR S.

Promotion 1998

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur, Hassan Badi, El Harrach, Alger

Un li 8/07/48

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke at the bottom.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONNALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES



**MODIFICATION DES EQUATIONS D'ETAT POUR UNE
MEILLEURE PREDICTION DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES PETROLES BRUTS**

Proposé par
Pr. CHITOUR C. E.

Etudié par :
CHABANI M.
REGGABI A.

Dirigé par :
Pr. CHITOUR C. E.
SOUAHI F.
SATOR S.

Promotion 1998

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur, Hassan Badi, El Harrach, Alger

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce travail :

- A la mémoire de ma grand-mère ;
- A mes parents et surtout ma mère que ne remercierai jamais assez ;
- A ma très chère mama Mimi ;
- A mes deux soeurs qui m'ont beaucoup aider ;
- A mes nièces et neveux : Sissy, Mihed, Souhil et Nadir ;
- A toute ma famille : oncles , tantes , cousins et cousines en particulier Djamilia et Mehrez ;
- A tous mes amis (es) et surtout Aïcha , Nadia, Houria et Nacer ;
- A la mémoire de tous ceux qui ont sacrifié leur vie pour notre pays l'ALGERIE.

MERIEM

- A mes parents ;
- A tous ceux qui me sont chers

ANISSA



Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur le Professeur S.E.CHITOUR.

Nous tenons à remercier :

Monsieur le professeur S.E CHITOUR ,pour l'encadrement pédagogique et pour l'enseignement qu'il nous a transmis . Nous le remercions également pour avoir initié ce travail , pour nous avoir fait bénéficier de ses conseils et de son expérience tout au long de ce travail . Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance .

Madame F.SOUAHI , Maître Assistante au sein de notre département ,qui a fait preuve de beaucoup de patience et de disponibilité à notre égard. Nous lui en somme reconnaissantes .

Monsieur S . SATOR Magister en génie chimique ,qui nous a consacré énormément de temps ,et qui nous a permis grâce à sa disponibilité et à ses conseils de mener à terme notre travail . Nous tenons à lui exprimer toute notre gratitude .

Nous tenons également à remercier:

Madame R.DERRICHE , Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique , de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en présider le jury .

Les docteurs M.AIT ALI et D. BELARIBI , enseignants à l'E.N.P et à l'U.S.T.H.B qui ont spontanément accepté d'être membres de ce jury et d'évaluer le présent travail .

Nos remerciements vont enfin à tous les enseignants du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique pour les enseignements et la formation qu'il nous ont prodigué .

يتمثل هذا العمل في تغيير معادلات الحالة لاستعمال أفضل خصائص الديناميك الحرارية البسيطة ويرتكز إعداد معادلات الحالة الجديدة على نظرتين مختلفتين.
- تتمثل الأولى في تمثيل الوسيط "ALPHA" في شكل معمم.
- أما الثانية فقد تم التطرق إليها بتعديل نفس الوسيط دون اللجوء إلى قانون الحالات المتطابقة.
وهذه المعادلات المحصل عليها انطلاقاً من معطيات عائلة "الألكانات"، اتضح فعاليتها في تطبيق خصائص الديناميك الحرارية لعائلات المحروقات الأخرى وقد سمح تطبيق معادلات الحالة على الخلائط والكسور النفطية بالوصول إلى نتائج مقبولة.

Résumé

Ce travail consiste à modifier les équations d'état pour une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques des pétroles bruts. L'élaboration de ces nouvelles équations d'état est basée sur deux approches différentes.

La première approche consiste à représenter le paramètre ALPHA selon une forme généralisée.

La seconde quand à elle a été abordée en modifiant le même paramètre, mais sans avoir recours à la loi des états correspondants.

Les équations obtenues élaborées à partir des données de la famille des n-Alcane, se sont avérées aussi efficaces dans la prédiction des propriétés thermodynamiques d'autres familles d'hydrocarbures.

L'application des équations d'état aux mélanges et fractions pétrolières a permis d'arriver à des résultats appréciables.

Abstract:

This work consists on modifying the equation of state for a better prediction of the properties thermodynamic of crude oils. The development of these new equation of state is based on two different approach.

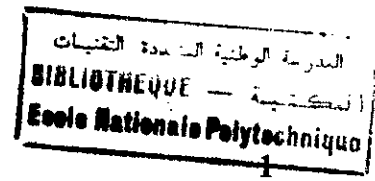
The first equation in representing the parameter ALPHA according to a generalized form

Second was approached by modifying the same parameter, but without having recourse to the law of the corresponding state.

The equations obtained, worked out starting from the data of the family of n-Alcane, proved also effective in the prediction of the thermodynamin properties of others families of hydrocarbon.

The application of the equations of state to the mixtures and oil fractions made it possible to arrive at appreciable results.

TABLE DES MATIERES

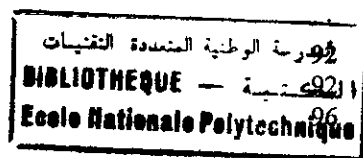


INTRODUCTION

1. CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE	2
1.1 Introduction à la thermodynamique	2
1.2 Principes de la thermodynamique	2
1.2.1 Principe zéro	2
1.2.2 Premier principe de la thermodynamique	2
1.2.3 Deuxième principe ou principe de Carnot	3
1.2.4 Troisième principe	3
1.3 Les fonctions thermodynamiques des systèmes	3
1.3.1 L'enthalpie	3
1.3.2 Enthalpie libre et énergie libre	4
1.3.3 Potentiel thermodynamiques	4
1.3.3.1 Divers formes de l'identité thermodynamique	4
1.3.3.2 Relations de Maxwell	5
1.3.3.3 Formules de Helmholtz	6
1.4 Fonction thermodynamique des systèmes homogènes fermés	6
1.5 Fonction thermodynamique des systèmes hétérogènes fermés	7
1.5.1 Mélange de gaz parfait	9
1.5.2 La fugacité	9
2. LES EQUATIONS D'ETAT	11
2.1 Equation d'un gaz parfait	11
2.2 Equation d'état des fluides réels	12
2.3 Equations d'état cubiques	14
2.3.1 Equation d'état de Redlich-Redlich-Kwong	14
2.3.2 Equation d'état de Soave-Kwong	15
2.3.3 Equation d'état de Peng-Robinson (1976)	16
2.3.4 Equation d'état de Soave-Van der Waals	16
2.3.5 Equation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Vera	17
2.3.6 Equation d'état de Jan-Tsai	17
2.3.7 Equation d'état de RK et PR généralisées	18
2.3.8 Equation d'état EEDL	19
2.3.9 Equation d'état de Chitour-Sator	19
3. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT	21
3.1 Les règles de mélanges appliquées aux équations d'état cubiques	21
3.1.1 Règles de mélange conventionnelles	21
3.1.2 Règles de mélange de Panagiotopoulos-Reid	22
3.1.3 Règles de mélange de Huron-Vidal	22
3.2 Méthodes de caractérisation des fractions pétrolières	22
3.2.1 Méthode de caractérisation d'Edmister	23
3.2.2 Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund	23
3.3 Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques	24

4. CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATION D'ETAT	26
4.1 Equilibre de phase	26
4.2 Définition des différentes propriétés d'un équilibre liquide-vapeur	27
4.2.1 Le point de bulle	27
4.2.2 Le point de rosée	28
4.2.3 Le flash isotherme	28
4.3 Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur	28
5. LES PROPRIETES FONDAMENTALES DU PETROLE BRUT ET DES FRACTIONS PETROLIERES	29
5.1 Introduction	29
5.2 Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières	29
5.2.1 Familles chimiques d'hydrocarbures	29
5.2.2.1 Les paraffines	29
5.2.2.2 Les naphthènes	29
5.2.2.3 Les aromatiques	30
5.3 Distillation du pétrole brut	30
5.3.1 But	30
5.3.2 Distillation préparative de laboratoire (distillation TBP)	30
5.3.3 Distillation non préparative (distillation ASTM)	30
5.4 Les techniques d'analyses pour la détermination de la composition des fractions pétrolières	31
5.4.1 Introduction	31
5.4.2 Méthodes empiriques	31
5.4.2.1 Corrélation de Riazi-Daubert	31
5.5 Evaluation des propriétés physico-chimiques	32
A. Propriétés physiques classiques	32
I. La densité	32
I.1 Définition	32
I.2 Corrélations	33
I.2.1 Fractions pétrolières	33
I.2.1.1 Corrélation de Riazi et Al Sahhaf	33
II. La masse molaire	33
II.1 Définition	33
II.2 Estimation de la masse molaire	33
II.2.1 Estimation de la masse molaire à partir de l'expérience	33
II.2.1.1 Corps purs	33
II.2.2 Estimation de la masse molaire à partir des corrélations	34
II.2.2.1 Fractions pétrolières	34
• Corrélation de Riazi et Al Sahhaf	34
B. Propriétés critiques	34
I. Pression et température critique	34
I.1 Définition	34
I.2 Description de la méthode expérimentale	34
I.3 Corrélations	35
I.3.1 Fractions pétrolières	35
1- Corrélation de Cavett	35
	35

2- Corrélation de Lee-Kesler	35
C. Les propriétés thermiques	36
I. Température d'ébullition	36
I.1 Définition	36
I.2 Estimation de la température d'ébullition des corps purs	36
II. La tension de vapeur	36
II.1 Définition	36
II.2 Corrélations	36
II.2.1 Corps purs	36
1- Equation d'Antoines	36
2- Equation du DIPPR	36
3- Equation de Wagner	37
4- Equation de Twu et Coll	37
5- Equation de Lee-Kesler	37
III. Le facteur acentrique	37
III.1 Corrélations	38
III.1.1 Corrélation de Pitzer	38
III.1.2 Corrélation d'Edmister	38
III.1.3 Corrélation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund	38
IV. L'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures	38
IV.1 Définition	38
IV.2 Corrélations	39
IV.2.1 Corps purs	39
1- Equation de Wagner	39
2- Equation du DIPPR	39
6. LES EQUATIONS D'ETAT GENERALISEES	40
6.1 Elaboration de l'équation d'état de Redlich-Kwong généralisée (RKG2)	41
6.2 Elaboration de l'équation d'état de Peng-Robinson généralisée 2 (PRG2)	44
6.3 Elaboration de l'équation d'état de Van der Waals généralisée 2 (VDWG2)	47
6.4 Application des équations d'état généralisées pour le calcul de la tension de vapeur des corps purs	50
6.5 Application des équations d'état généralisées 2 pour le calcul de la tension des propriétés thermodynamiques des corps purs	53
6.6 Conclusion	76
7. EQUATIONS D'ETAT MODIFIEES	77
7.1 L'élaboration de l'équation d'état Redlich-Kwong modifiée	78
7.2 L'élaboration de l'équation d'état Peng-Robinson modifiée	80
7.3 Application de l'équation d'état modifiée pour le calcul de la tension de vapeur	83
7.4 Application de l'équation d'état modifiée pour le calcul des autres propriétés thermodynamiques	85
7.5 Conclusion	91
8. APPLICATION DES NOUVELLES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES AUX MELANGES	92



8.1 Etude du mélange méthane, n-butane	
a. Calcul de la pression de bulle et le volume spécifique liquide	
b. Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi	
8.2 Etude du mélange méthane	97
a. Calcul de la pression de bulle et le volume spécifique liquide	98
b. Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi	101
8.3 Etude du mélange propane-pentane	102
a. Calcul de la pression de bulle et le volume spécifique liquide	102
b. Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi	105
8.4 Conclusion	109
9. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX FRACTIONS PETROLIERES	110
9.1 Caractérisation des coupes	110
9.2 Calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique des pseudo-composés	112
9.3 Calcul du flash isotherme	112
9.4 Conclusion	125
CONCLUSION GENERALE	126
BIBLIOGRAPHIE	127
ANNEXE A	
ANNEXE B	

TABLE DES ILLUSTRATIONS



FIGURES

<i>figure 2-1</i>	<i>diagramme P-V type d'un corps pur</i>	13
<i>figure 6-1</i>	<i>variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Redlich-Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	42
<i>figure 6-2</i>	<i>variation de alpha 0 et alpha 1 avec T_r pour l'équation d'état de RKG2</i>	43
<i>figure 6-3</i>	<i>variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	46
<i>figure 6-4</i>	<i>variation de alpha 0 et alpha 1 avec T_r pour l'équation d'état de PRG2</i>	47
<i>figure 6-5</i>	<i>variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Soave-Van der Waals en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	48
<i>figure 6-6</i>	<i>variation de alpha 0 et alpha 1 avec T_r pour l'équation d'état de VDWG2</i>	49
<i>figure 7-1</i>	<i>variation du paramètre n en fonction du paramètre m dans le cas de l'équation de RKM</i>	80
<i>figure 7-2</i>	<i>variation du paramètre n en fonction du paramètre m dans le cas de l'équation de PRM</i>	83
<i>figure 7-3</i>	<i>variation de l'écart absolu en pour-cent en fonction de la température réduite lors du calcul du volume spécifique liquide du n-heptane par l'équation d'état RKM</i>	90
<i>figure 7-4</i>	<i>variation de l'écart absolu en pour-cent en fonction de la température réduite lors du calcul du volume spécifique liquide du n-heptane par l'équation d'état SRK</i>	91

TABLEAUX

<i>Tableau 2.1</i>	<i>Coefficient des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ par les équations généralisées VDWG2, RKG2 et PRG2</i>	20
<i>Tableau 4.1</i>	<i>Les différents types de calcul d'équilibre</i>	28
<i>Tableau 6.1</i>	<i>Variation de la fonction alpha de Redlich-Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	41
<i>Tableau 6.2</i>	<i>Variation de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite dans le cas de l'équation de RK</i>	43
<i>Tableau 6.3</i>	<i>Variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	45
<i>Tableau 6.4</i>	<i>Valeurs des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ dans le cas de l'équation d'état de Peng-Robinson</i>	46
<i>Tableau 6.5</i>	<i>Variation de la fonction alpha de l'équation de Soave-Van der Waals en fonction de la température réduite et du facteur acentrique</i>	47
<i>Tableau 6.6</i>	<i>Valeurs des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ dans le cas de l'équation Soave-Van der Waals</i>	49
<i>Tableau 6.7</i>	<i>Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état</i>	51

Tableau 6.8 Ecart moyen lors du calcul de la tension de vapeur des alkylcyclohexanes	52
Tableau 6.9a Ecart moyen en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation à T ébullition	55
Tableau 6.9b Ecart moyen en pour-cent (%) pour le calcul de l'entropie de vaporisation à T ébullition	56
Tableau 6.9c Ecart moyen en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation à T=298K	57
Tableau 6.9d Ecart moyen en pour-cent (%) pour le calcul de l'entropie de vaporisation à T=298K	58
Tableau 6.10 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Redlich-Kwong	61
Tableau 6.11 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Redlich-Kwong	62
Tableau 6.12 Ecart moyen en pour-cent (%) du volume spécifique liquide dans le cas des équations d'état de type Redlich-Kwong	63
Tableau 6.13 Ecart moyen en pour-cent (%) du volume spécifique vapeur dans le cas des équations d'état de type Redlich-Kwong	64
Tableau 6.14 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Peng-Robinson	65
Tableau 6.15 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Peng-Robinson	66
Tableau 6.16 Ecart moyen en pour-cent (%) du volume spécifique liquide dans le cas des équations d'état de type Peng-Robinson	67
Tableau 6.17 Ecart moyen en pour-cent (%) du volume spécifique vapeur dans le cas des équations d'état de type Peng-Robinson	68
Tableau 6.18 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Van der Waals	69
Tableau 6.19 Ecart moyen en pour-cent (%) de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations d'état de type Van der Waals	70
Tableau 6.20 Ecart moyen en pour-cent (%) du volume spécifique liquide dans le cas des équations d'état de type Van der Waals	71
Tableau 6.21 Ecart moyen en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation	73
Tableau 6.22 Ecart donné par les équations RKG2 et SRK lors du calcul du volume spécifique liquide	75
Tableau 7.1 Variation de la fonction alpha de l'équation de Redlich-Kwong en fonction du facteur acentrique	79
Tableau 7.2 Variation des paramètres m et n de l'équation de Redlich-Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique	79
Tableau 7.3 Variation de la fonction alpha de l'équation de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique	81
Tableau 7.4 Variation des paramètres m et n de l'équation de Peng-Robinson en fonction du facteur acentrique	82
Tableau 7.5 Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong	84
Tableau 7.6 Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état de type Peng-Robinson	84
Tableau 7.7 Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur des alkylcyclohexanes	85
Tableau 7.8 Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de l'enthalpie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong	85
Tableau 7.9 Ecart moyen en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de l'enthalpie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Peng-Robinson	85
Tableau 7.10 Ecart moyen en pour-cent observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition par les équations d'état de type Redlich-Kwong	86
Tableau 7.11 Ecart moyen en pour-cent observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à une température de 298K par les équations d'état de type Redlich-Kwong	86
Tableau 7.12 Ecart moyen en pour-cent observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition par les équations d'état de type Peng-Robinson	87
Tableau 7.13 Ecart moyen en pour-cent observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à une température de 298K par les équations d'état de type Peng-Robinson	87
Tableau 7.14 Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	88
Tableau 7.15 Ecart moyen en pour-cent du volume spécifique liquide et vapeur	88
Tableau 7.16 Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	89
Tableau 7.17 Ecart moyen en pour-cent du volume spécifique liquide et vapeur	89

Tableau 8.1	Pression de bulle du mélange méthane-nbutane	
Tableau 8.2	Écartis absolus en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange méthane-nbutane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	93
Tableau 8.3	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange méthane-nbutane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	95
Tableau 8.4	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume liquide translaté du mélange méthane-nbutane des équations d'état SRK, RKG2 et RKM	97
Tableau 8.5	Pression de bulle du mélange méthane-ndécane	98
Tableau 8.6	Écartis absolus en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange méthane-ndécane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	98
Tableau 8.7	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange méthane-ndécane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	100
Tableau 8.8	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume liquide translaté du mélange méthane-ndécane des équations d'état SRK, RKG2 et RKM	101
Tableau 8.9	Écartis absolus en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange propane-pentane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	102
Tableau 8.10	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange propane-pentane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM	104
Tableau 8.11	Écartis absolus en pour-cent par rapport au volume liquide translaté du mélange propane-pentane des équations d'état SRK, RKG2 et RKM	105
Tableau 8.12	Écartis absolus moyens enregistrés lors du calcul de la pression de bulle et du volume spécifique liquide pour les différents mélanges et les équations d'état RKG2, RKM, SRK, PRG2, PRM et PR	107
Tableau 8.13	Écartis absolus moyens enregistrés lors du calcul du volume liquide translatée pour les différents mélanges et les équations d'état RKG2, RKM et SRK	108
Tableau 9.1	Caractéristiques des coupes naphthas étudiées	110
Tableau 9.2	Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP1	111
Tableau 9.3	Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP2	111
Tableau 9.4	Caractéristiques de la fraction pétrolière FP1	111
Tableau 9.5	Caractéristiques de la fraction pétrolière FP2	112
Tableau 9.6a	Première caractérisation de la fraction pétrolière FP1	113
Tableau 9.6b	Seconde caractérisation de la fraction pétrolière FP1	113
Tableau 9.6c	Troisième caractérisation de la fraction pétrolière FP1	113
Tableau 9.6d	Quatrième caractérisation de la fraction pétrolière FP1	114
Tableau 9.7a	Première caractérisation de la fraction pétrolière FP2	114
Tableau 9.7b	Seconde caractérisation de la fraction pétrolière FP2	114
Tableau 9.7c	Troisième caractérisation de la fraction pétrolière FP2	115
Tableau 9.7d	Quatrième caractérisation de la fraction pétrolière FP2	115
Tableau 9.8a	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP1 suivant sa première caractérisation	116
Tableau 9.8b	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP1 suivant sa seconde caractérisation	117
Tableau 9.8c	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP1 suivant sa troisième caractérisation	118
Tableau 9.8d	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP1 suivant sa quatrième caractérisation	119
Tableau 9.9a	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP2 suivant sa première caractérisation	120
Tableau 9.9b	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP2 suivant sa seconde caractérisation	121
Tableau 9.9c	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP2 suivant sa troisième caractérisation	122
Tableau 9.9d	Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction Pétrolière FP2 suivant sa quatrième caractérisation	123
Tableau 9.10	Les écarts moyens en pour-cent enregistrés lors du calcul du flash isotherme par les différentes caractérisations et équations	124

NOTATIONS

a	paramètre d'attraction des équations d'état cubiques ;
b	co-volume des équations d'état cubiques ;
F	énergie libre ;
f	fugacité ;
G	enthalpie libre ;
H	enthalpie ;
K	constante d'équilibre ;
K_{ij}	coefficient d'interaction binaire ;
K_{top}	facteur de caractérisation de Waston ;
m	terme correctif des équations d'état cubiques ;
MM	masse molaire ;
n	nombre de moles ;
n_R	indice de réfraction ;
P	pression ;
Q	quantité de chaleur ;
R	constante des gaz parfaits ;
R_1	refractivity intercept ;
S_i	entropie ;
SG	specific gravity ;
T	température ;
u	constante spécifique à chaque équation d'état cubique ;
U	énergie interne ;
V	volume molaire ;
V/F	taux de vaporisation ;
w	constante spécifique à chaque équation cubique ;
W	travail ;
x	vecteur composition en phase liquide ;
x_i	fraction molaire du composé i en phase liquide ;
y	vecteur composition en phase vapeur ;
y_i	fraction molaire du composé i en phase vapeur ;
Z	facteur de compressibilité ;
z	vecteur composition de la charge ;
z_i	fraction molaire du composé i dans la charge ;

Indice

eb	ébullition ;
c	critique ;
i	composé i ;
ij	binaire i-j ;
L	liquide ;
m	mélange ;
r	réduit ;
V	vapeur ;
o	état de référence ;

Exposant

*	état de gaz parfait ;
L	liquide ;
V	vapeur ;

(0) fluide de référence ;

(1) fluide réel ;

Symbole grec

α fonction de réajustement des équations d'état ;

φ coefficient de fugacité ;

ω facteur acentrique ;

μ potentiel chimique.

Introduction:

Il est de notoriété pour les spécialistes et experts de l'industrie du raffinage, que la connaissance des propriétés thermodynamiques des pétroles et des fractions pétrolières est fondamentale pour la réalisation et la réussite des transformations moléculaires, comme pour la mise en œuvre des procédés de séparation.

De nombreux chercheurs ont étudié les différentes méthodes d'estimation de ces propriétés thermodynamiques par application des équations d'état, ou encore en utilisant les corrélations empiriques

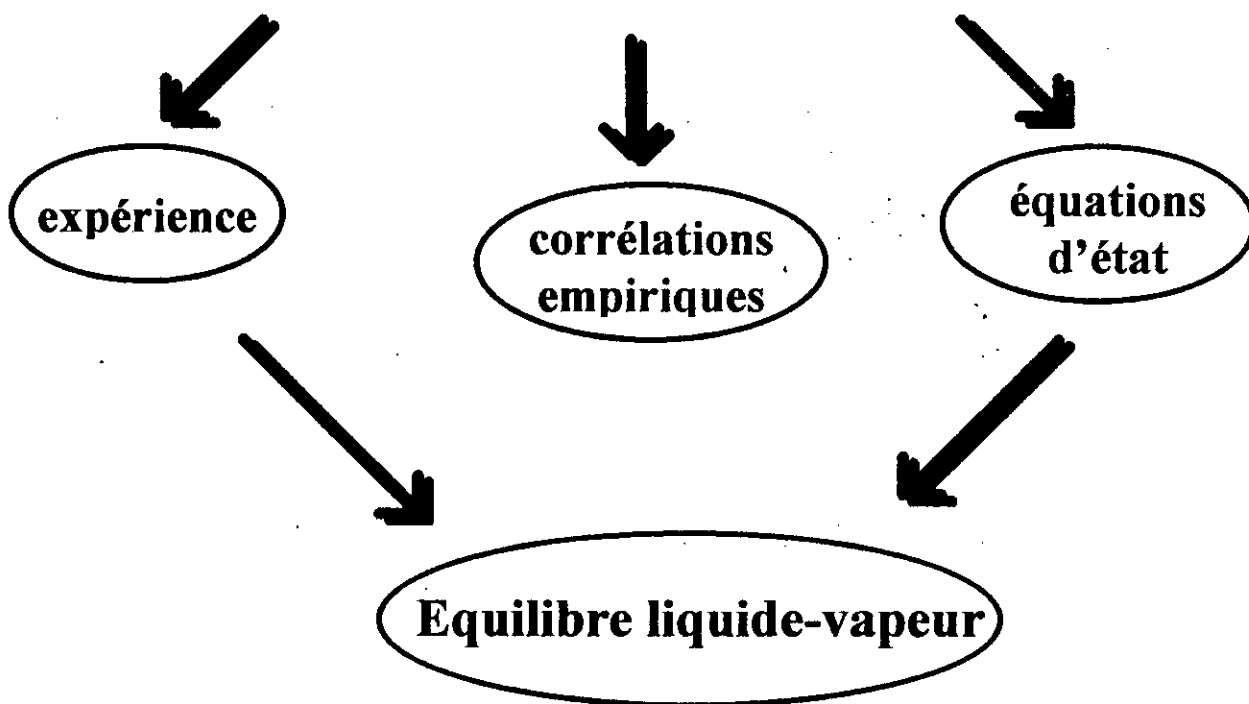
De Van Der Waals (1873) aux derniers travaux connus qui remontent à ces toutes dernières années, de nombreuses modifications ont été proposées pour l'utilisation d'une équation d'état à effet de reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Depuis la toute première équation d'état proposée par Van Der Waals, de nombreux travaux ont abouti à la proposition d'autres équations d'état permettant d'obtenir des résultats de plus en plus précis. Ces dernières ont constitué successivement les modèles thermodynamiques qui ont été utilisés dans le domaine du génie chimique, pour l'extraction du pétrole ainsi que dans l'industrie du raffinage.

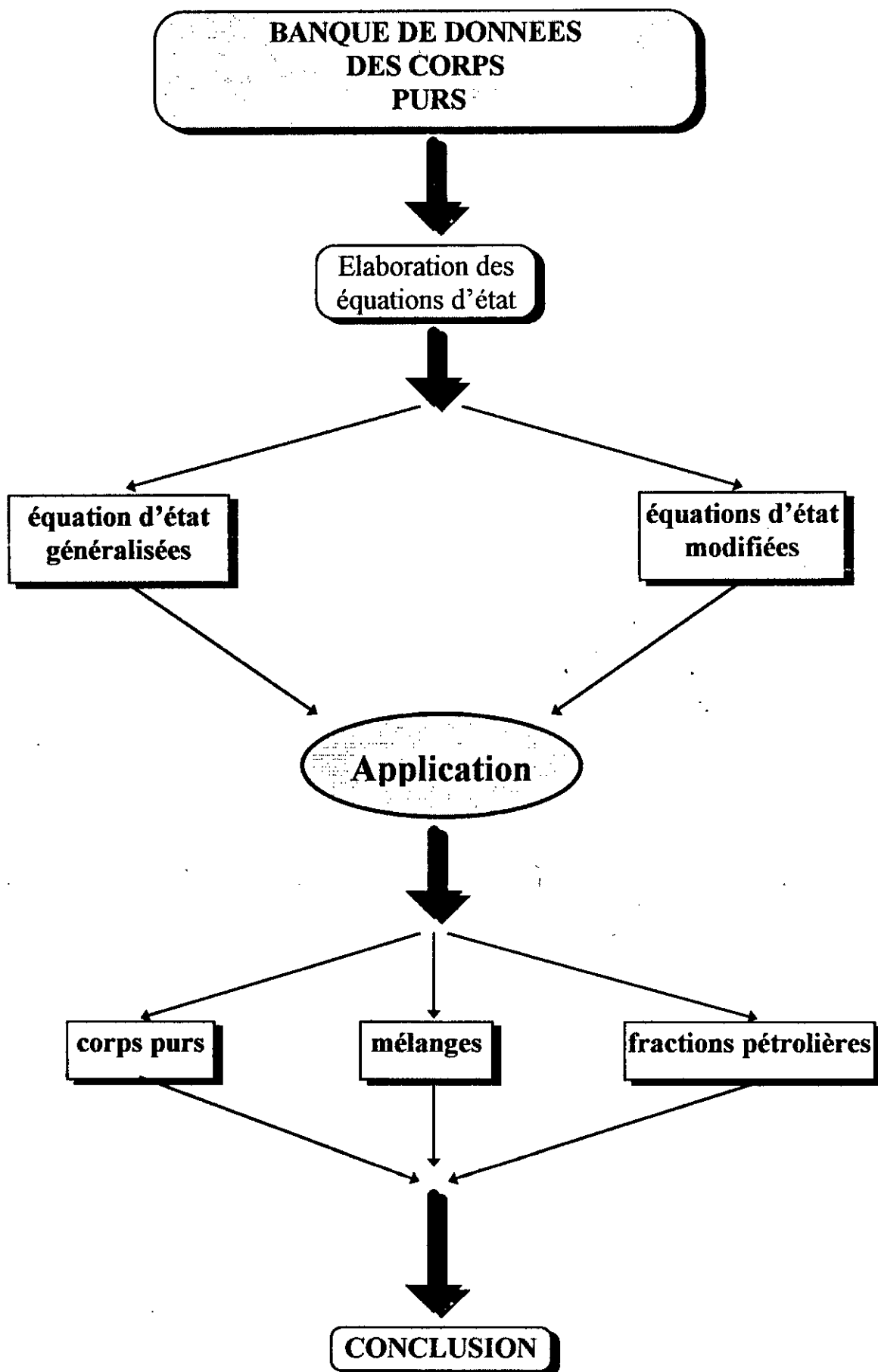
Nous nous sommes proposé dans le présent travail de reprendre les travaux effectués par des équipes de recherche Algériennes. Pour cela, nous avons modifié les paramètres «Alpha» des équations d'état de Van Der Waals, Redlich-Kwong et Peng-Robinson élaborées par Sator - Chitour (1997), en essayant de trouver les meilleurs paramètres qui nous permettent de les valider dans le domaine supercritique.

Nous avons envisagé également une autre approche de modification des équations d'état classiques sans avoir recours à la loi des états correspondants.

Nous avons enfin appliqué les équations d'état pour les calculs des propriétés des mélanges et du flash isotherme des fractions pétrolières

**PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES
CORPS PURS, MELANGES ET FRACTIONS
PETROLIERES**





PARTIE
THEORIQUE

1-CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

1-1- Introduction à la thermodynamique :

Les propriétés d'un corps à l'échelle macroscopique sont logiquement déterminées par les lois physiques élémentaires régissant les interactions entre les diverses particules qui composent ce corps.

Vu le très grand nombre de particules, il est hors de question d'écrire explicitement les équations qui permettraient théoriquement d'obtenir les propriétés macroscopiques à partir du comportement de chaque particule prise individuellement, d'où la nécessité d'une science qui permet de décrire directement les propriétés macroscopiques : c'est le but de la thermodynamique.

La thermodynamique traite de l'énergie et des transformations. Les lois fondamentales de la thermodynamique expriment les restrictions universelles que la nature impose à de telles transformations. Toutes ces transformations sont régies par quatre principes fondamentaux que nous allons aborder.

1-2- Principes de la thermodynamique :

1-2-1- Principe zéro :

Le principe zéro de la thermodynamique permet de dégager la notion d'égalité de la température et s'énonce comme suit :

« Si deux systèmes thermodynamiques sont en équilibre avec un troisième, ils sont eux-mêmes en équilibre thermique ».[1]

1-2-2- Premier principe de la thermodynamique :

Considérons un système pouvant échanger avec le milieu extérieur à la fois du travail et de la chaleur. Soient W et Q respectivement le travail et la quantité de chaleur reçus par le système au cours d'une transformation. Sa variation d'énergie interne est alors :

$$\Delta U = W + Q \quad (1.1)$$

Mais puisque U est une fonction d'état, cette variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, de sorte qu'on n'a pas à connaître de détails de ce qui s'est passé pendant la transformation pour faire le calcul. Cette propriété est connue sous le nom de principe de l'état initial et l'état final. En particulier pour une transformation infinitésimale on a :

$$dU = dW + dQ \quad (1.2)$$

et, de ce que U est fonction d'état, il résulte immédiatement que dU est une différentielle totale. Il n'en est pas de même pour dW et dQ pris séparément : il n'existe généralement pas de fonctions W et Q dont dW et dQ seraient les différentielles, de ce fait dW et dQ ne sont pas des différentielles totales.

Toutefois dans le cas d'une transformation adiabatique on a $dQ=0$ et dW s'identifie alors à dU , c'est donc une différentielle totale. De même pour un système qui est seulement en interaction thermique $dQ = dU$ une différentielle totale.

1-2-3- Deuxième principe ou principe de Carnot :

Tout système est caractérisé par une fonction d'état S appelée entropie. Lorsqu'un système isolé est le siège de transformation irréversible, son entropie augmente, lorsque le maximum est atteint, le système est en équilibre.

Cette fonction d'état sera définie pour un système fermé à température uniforme du type suivant :

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (1.3)$$

La fonction S est supposée exister pour tout système physique aussi compliqué soit-il, dans un macro-état donné, qu'il soit en équilibre ou non. Par sa définition, la fonction S est unique. Il est dès lors évident qu'il s'agit bien d'une fonction d'état puisque tout état macroscopique peut être réalisé par un nombre bien déterminé de micro-état.[2]

1-2-4- Troisième principe :

Le troisième principe de la thermodynamique s'énonce comme suit :

« L'entropie d'un corps pur cristallin est égale à zéro pour tous les corps au zéro absolu de température ». A partir de cet énoncé, on déterminera par calcul direct l'entropie du solide, du liquide et du gaz.

1-3- Les fonctions thermodynamiques des systèmes :

1-3-1- L'enthalpie :

Définissons une nouvelle fonction d'état, appelée enthalpie, par la relation

$$H = U + P \cdot V \quad (1.4)$$

Dans une transformation quelconque à pression constante P_0 , H varie de :

$$\Delta H = \Delta U + P_0 \Delta V \quad (1.5)$$

avec :

$\Delta U = W + Q$ et $W = -P_0 dV$. Puisque P_0 est la pression du milieu extérieur; d'où : $\Delta H = Q$ la fonction H jouit donc de cette importante propriété.[2]

Dans une transformation à pression constante, la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Dans un volume constant, la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

En désignant par U et H respectivement l'énergie interne et l'enthalpie de l'unité de masse nous avons :

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \text{ et } c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.6)$$

1-3-2- Enthalpie libre et énergie libre :

Si dans une transformation le système est en équilibre avec le milieu extérieur aussi bien à l'état initial qu'à l'état final, on peut ne faire intervenir que des fonctions d'état du système seul. En effet, si l'équilibre de pression et de température est réalisé nous avons :

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S \quad (1.7)$$

soit

$$G = H - T \cdot S \quad (1.8)$$

De même si l'équilibre de température est réalisé, mais le volume reste constant, on a :

$$F = U - T \cdot S \quad (1.9)$$

Nous venons de définir deux nouvelles fonctions d'état du système : F et G qui jouent un rôle important, l'une F pour les transformations isothermes et isochores, l'autre G pour les transformations isothermes et isobares.

Enfin, la fonction F permet de caractériser le sens d'évolution spontanée des transformations isothermes et isochores : $\Delta F < 0$, un état d'équilibre étant caractérisé par $dF = 0$.

De même l'évolution spontanée d'une transformation isotherme et isobare est caractérisée par $\Delta G < 0$, et un état d'équilibre par $dG = 0$. [2]

1-3-3- Potentiels thermodynamiques :

1-3-3-1- Diverses formes de l'identité thermodynamique :

De l'expression suivante : $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ nous pouvons décrire les différentielles de énergie libre et de l'enthalpie libre; on a ainsi :

$$dF = d(U - T \cdot S) = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (1.10)$$

d'où :

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT \quad (1.11)$$

Nous calculerons de même aisément dH et dG. Ainsi, nous disposerons de quatre fonctions d'état importantes, soit U, H, F et G, dont les différentielles s'expriment sous des formes variées d'identité thermodynamique, soit en résumé :

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS \quad (1.12)$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS \quad (1.13)$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT \quad (1.14)$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad (1.15)$$

On peut qualifier les fonctions U, H, F et G de potentiels thermodynamiques, car à partir de chacune d'elles on peut obtenir par dérivation les autres grandeurs thermodynamiques. Chaque fonction a donc un jeu de variables.[2]

Par identification, on obtient :

$$\text{- à partir de } U(V,S) : P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \text{ et } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (1.16)$$

$$\text{- à partir de } H(P,S) : V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \text{ et } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (1.17)$$

$$\text{- à partir de } F(V,T) : P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \text{ et } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.18)$$

$$\text{- à partir de } G(P,T) : V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \text{ et } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (1.19)$$

1-3-3-2- Relations de Maxwell :

Elles résultent immédiatement du fait que dU, dH, dF et dG sont des différentielles totales puisque les fonctions correspondantes sont des fonctions d'état. Les conditions s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1.20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.23)$$

Ces relations sont importantes, car elles sont des formulations équivalentes mais diverses du deuxième principe de la thermodynamique. Leur intérêt réside dans le fait que chacune est bien adaptée à un jeu particulier de variables indépendantes. Bien entendu si le système n'est pas un fluide homogène, d'autres paramètres sont nécessaires pour le décrire et des relations semblables aux relations de Maxwell peuvent être obtenues.[2]

1-3-3-3- Formules de Helmholtz :

A volume constant, la différentielle d'énergie libre se réduit à :

$$dF = -S \cdot dT = \frac{F - U}{T} \cdot dT \quad (1.24)$$

d'où:

$$U = F - T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x} \quad (1.25)$$

Lorsqu'un système subit une transformation isotherme ses variations ΔU énergie interne ΔF énergie libre, qui sont a priori des fonctions de V et de T sont liées par :

$$\Delta U = \Delta F - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{V,x} \quad (1.26)$$

Même les variations d'enthalpie et d'entropie vérifient pour une transformation isotherme :

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (1.27)$$

Ces formules d'HELMHOLTZ ont l'avantage de mettre en évidence le terme correctif par lequel énergie libre diffère d'énergie interne.[2]

1-4- Fonctions thermodynamiques des systèmes homogènes fermés :

Un système homogène fermé est un système comportant une seule phase et où aucun transfert de matière ne se produit avec le milieu extérieur. Nous allons présenter dans ce qui suit les expressions des fonctions thermodynamiques régissant ce type de système.

Ces fonctions sont obtenues par des expressions de maxwell, ces intégrations nécessitent la définition d'un état de référence, qui est le plus souvent un état de gaz parfait (noté par *), sous les conditions de température et de pression de référence (noté par 0), les fonctions d'état ainsi obtenues sont appelées fonctions d'état résiduelles. Les expressions de ces fonctions sont:

$$\text{Energie interne : } \frac{(U - U^*)}{R \cdot T} = \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) \cdot dV \quad (1.28)$$

$$\text{Enthalpie : } \frac{(H - H^*)}{R \cdot T} = Z - 1 + \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) \cdot dV \quad (1.29)$$

$$\text{Entropie : } \frac{(S - S_0^*)}{R} + \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{V} \right) \cdot dV \quad (1.30)$$

$$\text{Energie libre : } \frac{(F - F_0^*)}{R \cdot T} - \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\ln Z + \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{R \cdot T}{V} \right) - P \right) \cdot dV \quad (1.31)$$

$$\text{Enthalpie libre : } \frac{(G - G_0^*)}{R \cdot T} - \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{R \cdot T}{V} \right) - P \right) \cdot dV \quad (1.32)$$

d'où

R : représente la constante des gaz parfaits.

Z : représente le facteur de compressibilité = PV / RT,

1-5- Fonctions thermodynamiques des systèmes hétérogènes fermés :

Jusqu'ici pour décrire un système homogène nous avons eu besoin que de deux variables indépendantes, parce qu'on raisonnait sur une quantité de matière constante. Pour les systèmes hétérogènes, nous devons introduire de nouvelles variables : le nombre de mole n_i de chaque espèce moléculaire i présente dans le système.

Ainsi, si l'on désigne par dn le nombre apporté au système au cours d'une transformation infinitésimale, l'expression de dG s'enrichit d'un terme supplémentaire qu'on peut toujours écrire $\mu \cdot dn$ et devient :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \mu \cdot dn \quad (1.33)$$

Nous introduisons ainsi une nouvelle variable d'état intensive, soit μ , qui apparaît comme la variable conjuguée du nombre de mole vis-à-vis de l'enthalpie libre, et qu'on appelle le potentiel chimique. On a donc par définition du potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T} \quad (1.34)$$

La dérivée étant prise à P et T constants.

Notons que le terme $\mu \cdot dn$ se retrouve dans la différentielle :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \mu \cdot dn \quad (1.35)$$

ainsi que dans dH et dF, on a donc tout aussi bien :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{P,S} \quad (1.36)$$

Au cours d'une transformation élémentaire l'enthalpie libre varie de :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T} dn_i \quad (1.37)$$

Nous savons déjà que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S \quad (1.38)$$

On pose par définition :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (1.39)$$

et cette nouvelle fonction d'état est appelée potentiel chimique du i-ème constituant dans la phase considérée. On obtient donc simplement en dérivant partiellement par rapport à n_i l'enthalpie libre de la dite phase, étant bien entendu que cette dérivation est faite à P, T, n_j (pour $i \neq j$) constituants. Là encore, on obtient tout aussi bien μ_i à partir des fonctions U, F ou H :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} \quad (1.40)$$

Des fonctions analogues à celles de l'énergie interne peuvent être déduites pour les trois autres fonctions thermodynamiques :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} dn_i \quad (1.41)$$

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i \quad (1.42)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (1.43)$$

1-5-1- Mélange de gaz parfaits :

Un mélange de gaz est considéré comme parfait si l'ensemble de ses constituants obéissent à la loi des gaz parfaits en mélange ou individuellement. Dans ce cas, les propriétés du mélange à l'état de gaz parfait sont :

$$V^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot V_i \quad (1.44)$$

$$U^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot U_i \quad (1.45)$$

$$H^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot H_i \quad (1.46)$$

$$S_0^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot (S_{0i} - R \cdot \ln x_i) \quad (1.47)$$

$$F_0^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot (F_{0i} + R \cdot \ln x_i) \quad (1.48)$$

$$G_0^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot (G_{0i} + R \cdot \ln x_i) \quad (1.49)$$

1-5-2- La fugacité :

L'étude thermodynamique des solutions utilise deux fonctions auxiliaires, la fugacité f et le coefficient de fugacité ϕ , leurs définitions dans les trois cas intéressants sont :

$$\text{Composant pur} \left\{ \begin{array}{l} dG_i = R \cdot T \cdot d(\ln f_i) \quad \text{à } T = \text{Cst} \quad (1.50) \\ \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = 1 \quad \text{à } T \text{ et } x = \text{Cst} \quad (1.51) \\ \phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (1.52) \end{array} \right.$$

$$\text{Mélange} \begin{cases} dG = R \cdot T \cdot d(\ln f) & (1.53) \\ \text{LIM}_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 & (1.54) \\ \phi = \frac{f}{P} & (1.55) \end{cases}$$

$$\text{Composant pur} \begin{cases} d\bar{G}_i = R \cdot T \cdot d(\ln \bar{f}_i) \quad \text{à } T = \text{Cst} & (1.56) \\ \text{LIM}_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\bar{f}_i}{x_i \cdot P} \right) = 1 & (1.57) \\ \bar{\phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{x_i \cdot P} & (1.58) \end{cases}$$

Le signe " $\bar{}$ " est utilisé pour différencier la fugacité du constituant pur de la fugacité du constituant dans un mélange.

A partir de ces dernières équations, nous pouvons définir le coefficient de fugacité qui représente le rapport entre la fugacité et la pression, exprimé comme suit :

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{\bar{f}_i}{x_i \cdot P} \right) = -\ln Z + \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{RT}{V} \right) - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right) \cdot dV \quad (1.59)$$

Dans le cas du corps pur, cette dernière équation devient :

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{R \cdot T} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{RT}{V} \right) - P \right) \cdot dV \quad (1.60)$$

2- LES EQUATIONS D'ETAT :

La fonction qui relie les variables d'état, la pression P, la température T, le volume V et la composition est appelée "équation d'état".

La majorité de ces équations peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$f(P, V, T, x) = 0 \quad (2.1)$$

2-1- Equation d'état d'un gaz parfait :

On appelle gaz parfait associé au gaz réel un gaz idéal satisfaisant aux critères suivants :

* Les dimensions des molécules sont négligeables par rapport aux distances intermoléculaires

* L'énergie potentielle d'interaction est nulle et l'énergie interne se présente exclusivement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique.

L'équation des gaz parfait est le résultat des travaux effectués par plusieurs chercheurs :

* *Loi de Boyle-Mariotte* (1662) :

Il en résulte qu'à une température donnée T, le produit P.V est constant par définition quelle que soit la pression. D'autre part, par définition même de la température absolue, ce produit est proportionnel à T :

$$P \cdot V = r \cdot T = \text{constante} \quad (2.2)$$

Quand à la constante r, elle ne saurait dépendre que de la quantité de gaz envisagée. Pour savoir comment r dépend de m, la loi d'Avogadro va permettre de répondre à cette équation.[2]

* *Loi d'Avogadro* (1811) :

La chimie nous apprend que les corps se combinent entre eux dans des proportions définies et dans des rapports généralement simples.

Avogadro découvrait cette loi en 1811, et jugea bon de l'assortir d'une hypothèse supplémentaire : dans une mole, il y a toujours le même nombre de molécules.[2]

* *Loi de Gay-Lussac* (1809) :

Pour une transformation isobare, le volume d'un gaz parfait est proportionnel à sa température, soit

$$V/T = \text{constante} . \quad (2.3)$$

* *Loi de CHARLES* (1787) :

Pour une transformation isochore, la pression d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température, soit :

$$P / T = \text{constante} \quad (2.4)$$

Nous avons maintenant en main tous les éléments permettant de préciser la relation entre la pression, le volume et la température d'une masse de gaz parfait. Donc l'équation caractéristique peut s'écrire comme suit :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.5)$$

R est une constante universelle appelée constante des gaz parfaits. Cette équation ne décrit convenablement le comportement des gaz qu'à faible pression ou à haute température, par conséquent plusieurs tentatives ont été entreprises pour développer une équation d'état pour les gaz réels ou plus généralement les fluides réels.[2]

2-2- Equation d'état de fluides réels :

L'équation d'état des gaz parfaits est approximative. Par exemple, un gaz parfait ne pourrait ni se liquéfier ni se solidifier, quels que soient les refroidissements et les compressions auxquelles il est soumis. Les gaz réels, surtout dans des conditions de pression et de température proches de la transition à l'état liquide, peuvent présenter des écarts considérables avec la loi des gaz parfaits.

L'équation d'état de Van der Waals (1873) modifie l'expression établie pour le gaz parfait en y apportant deux termes correctifs :

- La pression interne, ou pression de cohésion : la théorie cinétique du gaz parfait néglige les forces de cohésion intermoléculaire. Au voisinage d'une paroi, ou d'une interface, leur résultante n'est cependant pas nulle. De sorte que la pression mesurée est plus faible que celle qu'exercerait un gaz parfait. Le terme correctif proposé par Van der Waals est égal à :

$$P_{\text{int}} = a / v^2 \quad (2.6)$$

- Le co-volume : Les molécules possèdent un volume propre qui a pour effet de réduire le volume libre offert à leur mouvement. Du volume mesuré, on déduira donc un terme correctif, ou co-volume, b.[3]

On aboutit ainsi à l'équation de Van der Waals (VDW) :

$$(P + a / V^2) (V - b) = RT \quad (2.7)$$

$$\text{ou} \\ P = RT / (V - b) - a / V^2 \quad (2.8)$$

Van der Waals a constaté que l'isotherme du diagramme P-V représente des points A et B qui se rejoignent au point critique C. En ce point, la courbe de saturation admet une tangente

horizontale. L'isotherme critique admet elle aussi, une tangente horizontale en C, de plus, un point d'inflexion (figure 2.1)

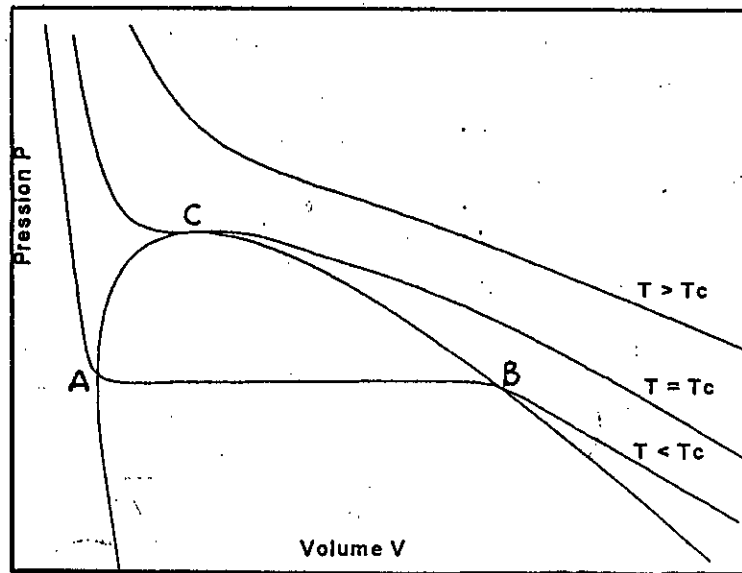


Fig 2.1 - Diagramme P - V type d'un corps pur.

Ceci s'exprime par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2.10)$$

Les points situés au-dessous de la courbe de saturation représentent les états diphasés du système. En dehors du cas où deux phases sont effectivement en présence, cela n'a pas de sens de parler d'état liquide ou d'état gazeux : tous les points situés au-dessus de la courbe de saturation représentent un continuum d'états ; on peut passer de n'importe quel point à n'importe quel autre sans observer de discontinuité, à condition de ne pas traverser la courbe de saturation.[2]

Les équations (2.9) et (2.10) forment un système à deux inconnues a et b .

La résolution de ce système donne :

$$a = 0.42748 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \quad (2.11)$$

$$b = 0.12560 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.12)$$

L'équation de Van der Waals fut la première à être capable de représenter qualitativement à la fois les propriétés des phases liquide et vapeur. Elle revêt une forme mathématique simple, incorporant deux paramètres seulement, a et b caractéristiques des substances dont on cherche à décrire le comportement.

C'est à partir de cette équation désormais classique VDW qu'ont été établies de nombreuses variantes d'équations d'état. Ces dernières sont classées en deux types : cubiques et non cubiques. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons aux équations d'état cubiques.

2-3- Les équations d'état cubiques :

Schmidt et Wenzel (1980) ont constaté que la majorité des équations d'état cubiques peuvent se mettre sous la forme générale suivante :

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \\ a &= a_c \cdot \alpha = \Omega_a \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \\ b &= \Omega_b \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Le terme d'équation d'état cubique sous entend que l'équation peut se mettre sous la forme d'un polynôme de degré trois en fonction du volume ou du facteur de compressibilité :

$$\left. \begin{aligned} Z^3 - (1 + B - uB) \cdot Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2) \cdot Z - (AB + wB^2 + wB^3) &= 0 \\ A &= \frac{a \cdot P}{(R \cdot T)^2} \\ B &= \frac{b \cdot P}{(R \cdot T)} \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

Ces équations sont faciles à mettre en oeuvre. De plus, leurs résolutions peuvent être effectuées par des méthodes rapides et précises, sans aucune ambiguïté dans le choix des racines.

Parmi les nombreuses équations, nous essayerons de citer les plus connues :

2-3-1- Equation d'état de Redlich-Kwong :

L'équation de Redlich-Kwong (RK) s'écrit comme suit :

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{V \cdot (V+b)} \quad (2.15)$$

où :

$$a = 0.42748 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.16)$$

$$b = 0.08664 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.17)$$

$$\alpha = T_r^{-0.5} \quad (2.18)$$

La parenté de cette équation d'état avec celle proposée antérieurement par Van der Waals, apparaît immédiatement. La modification apportée au terme de pression interne permet cependant une représentation bien plus satisfaisante du comportement réel, en particulier dans le domaine des températures supérieures à la température critique, tout en conservant de grands avantages de simplicité (deux paramètres seulement). [3]

Cette équation prédit le comportement de la phase gazeuse avec de faibles écarts et d'importants écarts pour la phase liquide, ce qui ne permet pas de prédire les équilibres liquide-vapeur.

Le succès de l'équation de RK a encouragé de nombreux auteurs à améliorer la prédiction de la phase liquide, ce qui a donné lieu à de nombreuses équations dérivées.

2-3-2- Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong :

Soave a modifié l'équation d'état de Redlich-Kwong par l'introduction d'un terme correctif α qui tient compte non seulement de l'influence de la température, mais aussi de la nature du fluide par l'intermédiaire du facteur acentrique.

Son expression est obtenue en remplaçant u par 1 et w par 0 dans l'expression de la forme générale de l'équation d'état cubique. L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) peut s'écrire comme suit :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b)} \quad (2.19)$$

avec :

$$a = 0.42748 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.20)$$

$$b = 0.08664 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.21)$$

$$\alpha = \left[1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.22)$$

$$m = 0.478 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (2.23)$$

Cette équation est valable à n'importe quel point de la courbe de saturation où on a coexistence de la vapeur et du liquide en équilibre. Cependant, elle présente des lacunes de la prédiction de la densité liquide. [4]

2-3-3- Equation d'état de Peng-Robinson (1976) :

Peng-Robinson (PR) ont amélioré l'équation de SRK sous la forme :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)} \quad (2.24)$$

avec :

$$a = 0.457235 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.25)$$

$$b = 0.077796 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.26)$$

$$\alpha = [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.27)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.28)$$

La forme cubique de PR est obtenue en remplaçant u par z et ω par -1 dans l'équation généralisée.

L'équation de PR présente un Z_c de 0.307 qui approche mieux la réalité. La prédiction de la densité liquide a aussi été améliorée. En effet, les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0.65 et 15% au voisinage du point critique.[4]

2-3-4- Equation d'état de Soave-Van der Waals :

Soave (1984) a introduit la fonction α dans le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals. L'équation de Soave-Van der Waals (SVDW) est de la forme :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.29)$$

avec :

$$a = 0.42188 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.30)$$

$$b = 0.125 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.31)$$

$$\alpha = [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.32)$$

$$m = 0.4998 + 1.5928\omega - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3 \quad (2.33)$$

L'équation de SVDW permet de reproduire avec une grande précision la tension de vapeur des composés purs polaires ou non polaires.[5]

2-3-5- Equation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera :

Stryjek et Vera ont proposé une modification de PR. Cette modification porte sur le facteur m qui n'est pas seulement fonction du facteur acentrique mais dépend de la température réduite et d'une constante m_1 spécifique à chaque fluide. Elle est de la forme suivante :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V \cdot (V + b) + b \cdot (u - b)} \quad (2.34)$$

avec :

$$a = 0.457235 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.35)$$

$$b = 0.077796 \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.36)$$

$$\alpha = [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.37)$$

$$m = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 + m_1 \cdot (1 + T_r^{0.5}) \cdot (0.7 - T_r) \quad (2.38)$$

L'équation PRSV reproduit la tension de vapeur avec une précision inférieure à 1%. [6]

2-3-6- Equation d'état de Jan-Tsai : (1991)

Jan et Tsai ont établi une équation d'état à quatre paramètres qui s'exprime par:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2} \quad (2.39)$$

où :

$$a = \Omega_a \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.40)$$

$$b = \Omega_b \cdot \frac{(R \cdot T_c)}{P_c} \quad (2.41)$$

$$\Omega_b = \frac{(1 - 3\xi)}{(u - 1)} \quad (2.42)$$

$$w = -u \cdot (\Omega_b + 1) - \frac{\xi^2 \cdot \left(3 - \frac{\xi}{\Omega_b}\right)}{\Omega_b} \quad (2.43)$$

$$\Omega_a = 3\xi^2 + (u - w) \cdot \Omega_b^2 + u \cdot \Omega_b \quad (2.44)$$

$$u = \left(\frac{2.277}{Z_c} \right) - 5.975 \quad (2.45)$$

$$\xi = 0.0889 + 0.750Z_c \quad (2.46)$$

Dans le cas de substances non-polaires, le paramètre α est donné par :

$$\alpha = (1 + m \cdot \ln T_r)^2 \quad (2.47)$$

$$m = -0.3936 - 0.6353\omega + 0.1132\omega^2 + 0.07673Z_c^{-1} \quad (2.48)$$

Les comparaisons entre les résultats calculés et les données expérimentales montrent que cette équation d'état est excellente.[7]

2-3-7- Equation d'état RK et PR généralisées (1995) :

Twu et Coll. ont proposé d'exprimer la fonction α des équations d'état RK et PR en fonction de la température relative et du facteur acentrique :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.49)$$

$$\alpha^{(0),(1)} = T_r^L \cdot e^{M(1-T_r^N)} \quad (2.50)$$

Dans le cas de PR :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} \exp(0.125283 \cdot (1 - T_r^{1.77634})) \quad (2.51)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-6.007352} \exp(0.511614 \cdot (1 - T_r^{2.2097})) \quad (2.52)$$

Dans le cas de RK :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.201158} \exp(0.141599 \cdot (1 - T_r^{2.29528})) \quad (2.53)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.660145} \exp(0.500315 \cdot (1 - T_r^{2.63165})) \quad (2.54)$$

La fonction linéaire α est en fonction du facteur acentrique, ce qui permet son exploitation aux hydrocarbures lourds, aux fractions pétrolières et aux condensats.

Les nouvelles équations d'état RK et PR généralisées reproduisent les tensions de vapeur avec une précision inférieure à 1% pour les températures réduites allant de 0.5 jusqu'à 1.0.[8]

2-3-8- Equation d'état EEDL (1997) :

Albane et Kies constatèrent que le fait de considérer les paramètres u et w des équations d'état cubiques comme constants, pouvait entraîner d'importants écarts lors du calcul de la densité des liquides saturés. Ces paramètres ne sont plus considérés comme constants mais fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

De cette manière, la forme de l'équation s'adaptera suivant l'hydrocarbure et la température de façon à ajuster la densité du liquide saturé.

L'équation d'état élaborée pour la densité liquide est la suivante :

$$P = RT / (V - b) - a(T) / (V^2 + u b V + (1 - u) b^2) \quad (2.55)$$

$$u = u_0 + w u_1 \quad (2.56)$$

$$\xi = 0.360532 - 0.03082224 u + 0.00226947 u^2 - 7.96233 \cdot 10^{-5} u^3 \quad (2.57)$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c \quad (2.58)$$

$$\Omega_a = (3 \xi - 1) / (1 - u) \quad (2.59)$$

$$a(T) = \Omega_b (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.60)$$

$$\Omega_a = 3 \xi^2 + (2u - 1) \Omega_b^2 + u \Omega_b \quad (2.61)$$

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.62)$$

$$\alpha^{(0)} = 1 + [0.3633987046 (1 - T_r) + 0.1538171722 (1 - T_r)^{1.5} - 0.6280311886 (1 - T_r)^3 + 0.2342096175 (1 - T_r)^6] / T_r \quad (2.63)$$

$$\alpha^{(1)} = 1 + [1.6693855558 (1 - T_r) - 0.5156321769 (1 - T_r)^{1.5} - 1.0242254921 (1 - T_r)^3 + 0.2834239996 (1 - T_r)^6] / T_r \quad (2.64)$$

Il a été constaté que l'équation d'état EEDL présente une nette amélioration de la prédiction de la densité des liquides saturés. De plus, la forme mathématique d'alpha permet à l'équation EEDL de bien reproduire la tension de vapeur des hydrocarbures, quant aux autres propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie, volume spécifique vapeur) elles sont reproduites avec un léger retrait par rapport aux équations d'état classiques.[9]

2-3-9- Equation d'état Chitour - Sator (1997) :

Une nouvelle fonction a été établie selon la loi des états correspondants pour les trois équations d'état : Redlich - Kwong (RKG1), Peng Robinson (PRG1) et Van der Waals (VDWG1).

Où :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.65)$$

$$\alpha^{(0),(1)} = [1 + a(1-T_r) + b(1-T_r)^{1.5} + c(1-T_r)^3 + d(1-T_r)^6] / T_r \quad (2.66)$$

Les paramètres a , b , c , d ont été déterminés pour chacune des trois équations d'état cubiques citées auparavant.

Tableau 2.1 : Coefficient des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ pour les équations d'état VDWG, RKG et PRG

	VDWG1		RKG1		PRG1	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
a	0.63581296	2.3383360	0.59653854	2.3017746	0.43741089	1.9681063
b	-0.39371048	-1.07488020	-0.35058266	-1.08170780	-0.21619148	-0.76785754
c	-0.22370409	-0.57261642	-0.23527809	-0.52116613	-0.20134233	-0.59272945
d	0.009781126	-0.39428131	0.02261032	-0.41171470	0.00010374	-0.31792595

Le modèle mathématique de la fonction alpha est une équation de type Wagner qui a été choisie du fait que l'équation de Wagner pour la tension de vapeur permet une excellente estimation de cette dernière . Les équations d'état Chitour - Sator permettent une très bonne représentation de plusieurs propriétés thermodynamiques (tension de vapeur, enthalpie, entropie, ...) . Leur unique désavantage est qu'elles ne sont pas continues au point critique et que leur domaine de validité se résume au domaine de la température réduite [0.3 - 1] , elles n'obéissent pas aux critères de continuité.[10]

3- APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT :

Les équations d'état cubiques sont, en général, établies à partir des données expérimentales des corps purs. En premier lieu, ces équations étaient développées pour les fluides, ensuite leurs applications ont été étendues aux mélanges ainsi qu'aux fractions pétrolières.

Dans ce qui suit, nous allons citer quelques règles de mélange ainsi que deux méthodes de caractérisation des fractions pétrolières et concluons ce chapitre par les expressions des fonctions thermodynamiques établies à partir des équations d'état cubiques.

3-1- Les règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques :

Les différentes équations d'état cubiques que nous avons présentées précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés des corps purs.

Dans le cas des mélanges de composition connue, ces applications exigent une règle appelée règle de mélange, permettant de calculer les propriétés moyennes du mélange.

Les règles de mélange sont plus ou moins des règles arbitraires qui reflètent l'influence de la composition sur les propriétés du système. Nous donnons les règles les plus usuelles.

3-1-1- Règles de mélange conventionnelles :

La règle de mélange conventionnelle ou de Van der Waals est la plus répandue, elle permet de calculer les paramètres des mélanges a et b .

Le paramètre b représente le volume de la molécule (co-volume), il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, ce terme n'est pas influencé par les interactions entre les molécules et dans ce cas, il s'exprime par :

$$b_m = \sum_{i=1}^m x_i \cdot b_i \quad (3.1)$$

$$b_i = \Omega_b \cdot \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.2)$$

b_m : représente le co-volume du mélange;

b_i : représente le co-volume du constituant i du mélange;

x_i : représente la composition molaire du composé i au sein du mélange.

a : représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il tient compte des interactions entre les molécules i et j , le paramètre a du mélange s'exprime dans ce cas par :

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_{ij}) \quad (3.3)$$

avec :

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (3.4)$$

$$a_{ii} = \Omega_a (RT_{ci})^2 / P_{ci} \alpha_i \quad (3.5)$$

Le coefficient K_{ij} est un coefficient d'interaction de la molécule i avec la molécule j . Dans le cas de mélange d'hydrocarbure, les coefficients K_{ij} peuvent être considérés nuls, et la règle de mélange devient :

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^N x_i \cdot a_i^{0.5} \right]^2 \quad (3.6)$$

Dans le cas des mélanges à composition fortement polaires, cette règle n'est pas applicable et elle cède la place à des règles plus sophistiquées telles que les règles de Panagiotopoulos-Reid [29] et de Huron-Vidal.[30]

3-1-2- Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid :

La règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid est basée sur le fait que la composition n'est pas uniforme au sein du mélange. En effet, la composition locale d'une molécule A est supérieure à la composition globale en A au sein du fluide. Ce modèle est exprimé par :

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - K_{ij}) + \frac{b_m}{V \cdot R \cdot T} \cdot (x_i \cdot \lambda_{ij} + x_j \cdot \lambda_{ji}) \quad (3.7)$$

avec :

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (3.8)$$

3-1-3- Règle de mélange de Huron-Vidal :

Huron et Vidal ont présenté une règle de mélange qui porte sur le paramètre a qui est un terme d'énergie constitué de la contribution à l'énergie libre d'excès de la solution régulière $g^{E(RS)}$ et d'un terme résiduel $g^{E(R)}$.

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[x_i \cdot x_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} - c \cdot b_m \cdot \frac{g_{ij}^{E(R)}}{x_i \cdot x_j} \right] \quad (3.9)$$

La constante c est caractéristique de chaque équation d'état.

3-2- Méthodes de caractérisation des fractions pétrolières :

Une fraction pétrolière étant un mélange complexe, il est nécessaire de la caractériser afin de lui appliquer une équation d'état. Les méthodes de caractérisation sont des procédures de modélisation de la fraction pétrolière en un certain nombre de pseudo-composés qui représentent globalement les propriétés moyennes de la fraction considérée.

3-2-1- Méthode de caractérisation d'Edmister :

Une méthode de caractérisation de la fraction C_{7+} est donnée par Edmister [11]. Cette méthode repose sur la connaissance de la TBP molaire (température d'ébullition et densité) de la fraction considérée. Cette caractérisation s'effectue selon la procédure suivante :

- La fraction pétrolière est décomposée en pseudo-composés selon la méthode de Simpson qui consiste à affecter à chaque composé une fraction molaire suivant la répartition :

$$h = \frac{1}{n} \quad (3.10)$$

$$x_i = x_n = \frac{h}{3} \quad (3.11)$$

$$x_i = \left(\frac{h}{3}\right) \cdot (3 + (-1)^i) \quad \text{pour } 2 \leq i \leq (n-1) \quad (3.12)$$

avec :

x_i : fraction molaire du pseudo-composé i .

h : largeur du pseudo-composé modèle.

n : nombre de pseudo-composé.

- Les données de la TBP étant discontinues un lissage est nécessaire pour déterminer la température d'ébullition et la densité des pseudo-composés qui correspondent au point milieu de la coupe.

- Ces deux propriétés sont utilisées pour calculer les facteurs acentriques et propriétés critiques des pseudo-composés par des corrélations telles que Lee-Kesler[27] et Thomassen et Coll.[28]

Une fois cette caractérisation établie, la fraction pétrolière est assimilée à un mélange de composés fictifs dont la composition et les propriétés sont connues, il est donc possible d'appliquer une équation d'état à cette fraction pétrolière.

3-2-2- Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund :

Pedersen et coll. [28] proposent une méthode de caractérisation des fractions distillables. Ces fractions sont issues de la distillation TBP. Les intervalles de distillation sont choisis de façon à ce que la majorité des hydrocarbures de même nombre d'atomes de carbone se retrouve au sein d'une même fraction. Les coupes ainsi obtenues sont appelées fractions à nombre d'atomes de carbone défini.

Les propriétés critiques et facteurs acentriques des pseudo-composés sont calculées à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité.

En ce qui concerne les coefficients d'interaction binaires, ils sont considérés comme nuls dans le cas d'interaction entre hydrocarbures et pour des interactions d'hydrocarbures avec des non-hydrocarbures, les valeurs des coefficients d'interaction sont données par Pedersen et

coll. [28]. Dans le cas des fractions C₇₊, les coefficients d'interaction binaires sont égaux à ceux du C6 avec les non-hydrocarbures.

La méthode de Pedersen et coll. [28] permet une caractérisation plus exhaustive des fractions pétrolières par rapport à la méthode d'Edmister.

3-3- Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques :

Les propriétés thermodynamiques des mélanges peuvent être calculées à partir des équations d'état cubiques moyennant l'adoption d'une règle de mélange. A partir de la forme généralisée des équations d'état cubiques (équation (2.39)); des expressions des paramètres a_m et b_m en utilisant des expressions des règles de mélange conventionnelles (équations (3.1) et (3.2)) et des propriétés thermodynamiques résiduelles (équations (1.28)-(1.32)) ainsi que l'expression du coefficient de fugacité (équation (1.59)); il est possible de déduire les expressions suivantes :

- Enthalpie résiduelle :

$$\left(\frac{H - H^*}{R \cdot T} \right) = (Z - 1) + A \cdot \left(1 - \frac{T \partial a_m}{a_m \partial T} \right) \cdot Q \quad (3.13)$$

- * Entropie résiduelle :

$$\left(\frac{S - S_0^*}{R \cdot T} \right) + \ln \frac{P}{P_0} = \ln(Z - B) - A \cdot \frac{T \partial a_m}{a_m \partial T} \cdot Q \quad (3.14)$$

- * Energie libre de Gibbs résiduelle :

$$\left(\frac{G - G_0^*}{R \cdot T} \right) - \ln \frac{P}{P_0} = (Z - 1) - \ln(Z - B) + A \cdot Q \quad (3.15)$$

- * Energie interne résiduelle :

$$\left(\frac{U - U^*}{R \cdot T} \right) = A \cdot \left(1 - \frac{T \partial a_m}{a_m \partial T} \right) \cdot Q \quad (3.16)$$

- * Energie interne de Helmholtz résiduelle :

$$\left(\frac{F - F_0^*}{R \cdot T} \right) - \ln \frac{P}{P_0} = -\ln(Z - B) + A \cdot Q \quad (3.17)$$

- * Coefficient de fugacité :

$$\ln \phi_i = \ln \frac{\bar{f}_i}{x_i \cdot P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - A \cdot \left(\frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) \cdot Q \quad (3.18)$$

avec :

$$T \frac{\partial a_m}{\partial T} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_i a_{cj} T_{rj})^{0.5} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (3.19)$$

$$\frac{b_i}{b_m} = \frac{\frac{T_{ci}}{P_{ci}}}{\sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{T_{cj}}{P_{cj}}} \quad (3.20)$$

$$\delta_i = \frac{2 \cdot a_i^{0.5}}{a_m} \sum_{j=1}^N x_j \cdot a_j^{0.5} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (3.21)$$

$$Q = \begin{cases} \frac{-2}{B\sqrt{q}} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{2Z + uB}{B\sqrt{q}} \right) - \frac{\pi}{2} \right), & q > 0 \\ \frac{1}{B\sqrt{-q}} \ln \left(\frac{2Z + (u - \sqrt{-q})B}{2Z + (u + \sqrt{-q})B} \right), & q < 0 \text{ (cas des équations SRK et PR)} \\ \frac{-1}{Z + \frac{uB}{2}}, & q = 0 \text{ (cas de l'équation de VDW)} \end{cases} \quad (3.22)$$

Les propriétés thermodynamiques des corps purs sont obtenues en remplaçant dans les expressions précédentes b_i/b_m par 1, δ_i par 2, b_m par b et a_m par a .

4- CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATIONS D'ETAT :

Dans le domaine du génie chimique, la séparation des mélanges nécessite la mise en oeuvre d'une ou de plusieurs opérations dites opérations unitaires telles que l'absorption, la distillation et l'extraction.

La conception de ces méthodes repose sur l'estimation des propriétés d'équilibre de phase de ces mélanges. Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propres à chaque mélange, aux conditions de température et de pression du procédé. Ces données sont rarement disponibles et dans la majorité des cas, nous ne pouvons y accéder que partiellement.

4-1- Equilibre de phase :

Un système thermodynamique est en équilibre lorsque ses paramètres (pression, température, nombre de moles des entités chimiques présentes), n'évoluent pas au cours du temps.

Un système fermé, constitué de M phase et contenant N composés, sera à l'état d'équilibre s'il y a égalité des potentiels de tous les constituants présents dans les M phases :

$$\text{Potentiel chimique : } \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)}, \quad i = 1 \dots N \quad (4.1)$$

$$\text{Potentiel mécanique : } P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(M)} \quad (4.2)$$

$$\text{Potentiel thermique : } T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} \quad (4.3)$$

L'égalité des potentiels chimiques peut être remplacée par une égalité des fugacités, telle que:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(M)}, \quad i = 1 \dots N \quad (4.4)$$

Règle de phase de Gibbs :

Pour un système de N composants et M phases, le nombre minimum de variables nécessaires pour définir le système (variance) est donné par la relation suivante :

$$\gamma = N - M + 2 \quad (4.5)$$

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, les conditions d'équilibre deviennent :

$$T^L = T^V \quad (4.6)$$

$$P^L = P^V \quad (4.7)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V, \quad i = 1 \dots N \quad (4.8)$$

La variance d'un système en équilibre liquide-vapeur est N , ceci signifie que le système peut être totalement défini par N variables indépendantes, ces variables pouvant être obtenues par la résolution des N relations d'égalité du potentiel chimique ou de la fugacité :

$$f_i^L = f_i^V, \quad i = 1 \dots N \quad (4.9)$$

où:

f_i^V : représente la fugacité du composé i en phase vapeur, qui est en fonction de la température, de la pression et la fraction molaire y_i .

f_i^L : représente la fugacité du composé i en phase liquide, qui est fonction de la température, de la pression et de la fraction molaire x_i .

$$f_i^V = \phi_i^V \cdot y_i \cdot P_i \quad (4.10)$$

$$f_i^L = \phi_i^L \cdot x_i \cdot P_i \quad (4.11)$$

ϕ_i^V, ϕ_i^L : coefficients de fugacité du composé i dans les phases vapeur et liquide respectivement.

La constante d'équilibre K_i est alors :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (4.12)$$

Cette grandeur représente l'aptitude d'un composé à se propager entre la phase liquide et la phase vapeur.[12]

Dans le cas des équations d'état cubiques et la règle du mélange classique, le coefficient de fugacité s'exprime par l'équation :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B\sqrt{u^2 - 4w}} \left(\frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) \cdot \ln \left(\frac{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \right) \quad (4.13)$$

4-2- Définition des différentes propriétés d'un équilibre liquide-vapeur :

4-2-1- Le point de bulle :

Le point de bulle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur quand le système passe de l'état de liquide refroidi à l'état de liquide saturé. Pour un liquide saturé de composition $Z=x$, la première bulle de vapeur possède une composition y . La relation entre ces différentes grandeurs est la suivante :

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i \cdot x_i = 1 \quad (4.14)$$

Le calcul du point de bulle permet de déterminer la pression (ou la température) de bulle et le vecteur de composition y de la phase vapeur connaissant la composition x de la phase liquide.

4-2-2- Le point de rosée :

Le point de rosée correspond à l'apparition de la première goutte liquide quand le système passe de l'état de vapeur surchauffée à l'état de vapeur saturée. Pour une vapeur de composition $Z=y$, la première goutte de liquide possède une composition x . La relation entre ces différentes grandeurs est la suivante :

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i} = 1. \quad (4.15)$$

Le calcul du point de rosée permet de déterminer la pression (ou la température) de rosée et le vecteur de composition x de la phase liquide connaissant la composition y de la phase vapeur.

Le point de bulle correspond à un taux de vaporisation égal à zéro, tandis que le point de rosée correspond à un taux de vaporisation égal à l'unité.

4-2-3- Le flash isotherme :

Le flash isotherme correspond à une variation partielle du mélange initial. La vapeur ainsi générée est en équilibre avec le liquide correspondant. Le point de bulle et le point de rosée sont des cas particuliers du flash isotherme.

4-3- Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur :

Il existe différents types de calculs des équilibres liquide - vapeur, chaque type de calcul est déterminé par les données spécifiées et les variables que l'on veut calculer. Le tableau (4-1) présente les différents types de calculs d'équilibre qui peuvent être effectués :

Tableau 4-1 : les différents types de calculs d'équilibre :

cas	flash	variables spécifiées	variables inconnues
1	Flash isotherme	P, T	V/F, x, y
2	Température de bulle	P, x	T, y
3	Pression de bulle	T, x	P, y
4	Température de rosée	P, y	T, x
5	Pression de rosée	T, y	P, x
6	Flash à P et V/F constants	P, V/F	T, y, x
7	Flash à T et V/F constants	T, V/F	P, y, x

V/F : taux de vaporisation.

T : température.

P : pression.

x : vecteur de composition de la phase liquide.

y : vecteur de composition de la phase vapeur.

5- Les propriétés fondamentales du pétrole brut et des fractions pétrolières :

5-1- Introduction :

L'énergie est le moteur de la société industrielle, de toutes les sources d'énergie c'est le pétrole qui s'est révélé comme la première et la plus problématique à cause de son rôle central, de son caractère stratégique, de sa distribution géographique, de ses crises récurrentes, de son approvisionnement et de l'irrésistible tentative de vouloir en cueillir les fruits.

Le pétrole brut est un mélange complexe de plus d'un millier d'hydrocarbures ayant chacun des propriétés physiques bien définies.

La connaissance de sa composition est indispensable pour déterminer les conditions optimales de raffinage ainsi que les meilleures coupes de distillation.

5-2- Composition des pétroles bruts et des fractions pétrolières :

Les pétroles bruts et les fractions pétrolières, qui en sont issues, sont essentiellement constitués par des mélanges de corps purs; à savoir: les hydrocarbures qui se divisent en paraffines, naphthènes et aromatiques ainsi que les hydrocarbures mixtes.

En outre, le pétrole brut contient également d'autres éléments chimiques considérés comme des impuretés : il s'agit principalement du soufre, de l'azote, de l'oxygène et de certains métaux comme le nickel, le vanadium et le fer.

Enfin, le pétrole brut contient toujours un peu d'eau salée et de sédiments (sable, débris,...) provenant du gisement ou du transport.

5-2-1- Familles chimiques d'hydrocarbures :

5-2-1-1- Les paraffines :

Ce sont des hydrocarbures saturés de formule générale C_nH_{2n+2} (les alcanes), que l'on subdivise en deux groupes :

a- Les normales paraffines qui sont les hydrocarbures à chaînes droites uniques de formule générale $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$.

b- Les iso-paraffines qui sont des hydrocarbures saturés à chaînes ramifiées, ils présentent un groupe méthyle ($-CH_3$) sur un atome de carbone de la chaîne principale. Le nombre d'isomères possible des paraffines croît avec leur masse moléculaire.

5-2-1-2- Les naphthènes :

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou d'une partie du squelette carboné. Leur formule générale $C_nH_{(2n+2)-R}$ où R est le nombre de cycles (alkylcyclopentanes). Ils ont des températures d'ébullitions et des masses moléculaires supérieures à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone. Ces hydrocarbures sont les plus fréquents dans le pétrole brut, nous les rencontrerons surtout sous forme d'hydrocarbures mixtes.

5-2-1-3- Les aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques poly insaturés, ils sont classés en deux types : les aromatiques qui ne contiennent que des cycles aromatiques (alkylbenzène) et des chaînes latérales, et des hydrocarbures naphthéniques qui comportent en plus des aromatiques et qui sont appelés hydrocarbures naphthéno-aromatiques.

5-3- Distillation du pétrole brut :

5-3-1- But :

La distillation est une technique de fractionnement la plus utilisée dans les laboratoires d'analyses. Elle permet de fractionner les hydrocarbures constituant le pétrole brut en fonction de leur température d'ébullition.

On distingue les distillations préparatives destinées à séparer les fractions pour des analyses ultérieures et des distillations analytiques non préparatives destinées à caractériser la charge elle-même.[13]

5-3-2- Distillation préparative de laboratoire (distillation TBP) :

La distillation TBP (true boiling point) est une distillation discontinue qui permet de séparer les constituants d'un mélange en tête de colonne en fonction de leur température d'ébullition.[14]

La distillation TBP fait l'objet de la méthode ASTM D2892 et correspond à une technique de laboratoire définie pour une colonne de 15 à 20 plateaux théoriques avec un taux de reflux de 5/25, une telle distillation est appelée TBP parce que la haute sélectivité de l'appareil permet d'obtenir en tête de colonne les constituants purs du pétrole brut ayant la même température d'ébullition et de les recueillir successivement dans les éprouvettes de recettes.

On arrive donc à tracer la courbe TBP du brut, en portant sur un graphique la température de fin de coupe en fonction du % distillé cumulé.

Cette distillation est d'abord effectuée sous pression atmosphérique jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne une limite correspondant au début de cracking du résidu, cette limite est voisine de 400°C à pression atmosphérique.

En utilisant la TBP, nous pouvons effectuer le découpage d'un pétrole brut, globalement nous pouvons recueillir dans la distillation initiale certains produits à grande importance commerciale.[15]

5-3-3- Distillation non préparative (distillation ASTM) :

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement global du brut lorsqu'il est soumis à une distillation fractionnée.

La courbe de distillation ASTM permet de nous renseigner sur la composition du pétrole brut. Ainsi, la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés.[14]

5-4- Les techniques d'analyses pour la détermination de la composition des fractions pétrolières :

5-4-1- Introduction :

Il est difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière si ce n'est certaines fois par des méthodes élaborées comme le couplage chromatographie-spectrométrie de masse.

Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination de la composition, parmi ces dernières, nous distinguerons les méthodes utilisant des corrélations empiriques.

5-4-2- Méthodes empiriques :

L'identification de chaque composé en utilisant les méthodes expérimentales s'avère une tâche difficile, voire impossible. Pour cela on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant les méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance de quelques caractéristiques facilement accessibles expérimentalement. Parmi ces méthodes de calcul, on peut citer :

5-4-2-1- Corrélation de Riazi - Daubert (1986) : [16]

Ces deux auteurs ont proposé deux types de corrélations pour déterminer la composition des fractions pétrolières.

1- Dans le cas des fractions lourdes $MM > 200$:

$$R_I = 2.341 \cdot 10^{-2} \exp(6.64 \cdot T_{eb} + 5.1445 \cdot (SG) - 3.289 \cdot 10^{-4} T_b \cdot SG) \cdot T_b^{-0.407} \cdot SG^{-3.333} \quad (5.1)$$

$$\frac{C}{H} = 3.408 \exp(4.68 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 103.12 \cdot R_I - 0.0152 \cdot T_{eb} \cdot R_I) \cdot T_{eb}^{-0.789} \cdot R_I^{-21.567} \quad (5.2)$$

$$X_P = 198.42 + 0.74855 \cdot R_I - 19.966 \cdot \frac{C}{H} \quad (5.3)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 \cdot R_I + 6.8048 \cdot \frac{C}{H} \quad (5.4)$$

$$X_A = 100 - (X_P - X_N) \quad (5.5)$$

$$m_{RD} = (n_R - 1.4750) \cdot M \quad (5.6)$$

$$n_R = \sqrt{\frac{(1 + 2 \cdot R_I)}{(1 - R_I)}} \quad (5.7)$$

2- Dans le cas des fractions légères :MM<200

$$R_I = 0.02266 \cdot \exp(3.905 \cdot 10^{-4} T_{eb} + 2.468 \cdot (SG) - 5.704 \cdot 10^{-4} T_b \cdot SG) \cdot T_b^{-0.05721} \cdot SG^{-0.7} \quad (5.8)$$

$$\frac{C}{H} = 17.22 \exp(8.25 \cdot 10^{-3} \cdot T_{eb} + 16.94 \cdot SG - 6.94 \cdot 10^{-3} T_{eb} \cdot SG) \cdot T_{eb}^{-2.725} \cdot SG^{-6.798} \quad (5.9)$$

$$X_p = 257.00 - 287.70 \cdot SG + 2.876 \cdot \frac{C}{H} \quad (5.10)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 \cdot X_p - 2.1811 \cdot m_{RD} \quad (5.11)$$

avec :

R_I : refractivity intercept.

C/H : rapport massique carbone-hydrogène.

M : masse molaire.

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

5-5- Evaluation des propriétés physico-chimiques :

A - Propriétés physiques classiques :

I- La densité :

I-1- Définition :

La densité est définie comme étant le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée à la masse du même volume d'eau à une température standard dans le cas des liquides (généralement, nous prenons l'eau à 4°C).

Pour les vapeurs, nous utilisons la masse volumique en kg/m ou la densité par rapport à l'air. La specific gravity est définie pour deux températures standards identiques soit 60°F, et excepté pour les calculs nécessitant une grande précision, nous pouvons toujours confondre la specific gravity et la densité à 20°C.

Dans l'industrie pétrolière, il est utilisé également pour mesurer la densité, le degré API (°API), défini par l'American petroleum Institut, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity.[17]

$$°API = \frac{141.5}{Sg} - 131.5 \quad (5.12)$$

I-2- Corrélations :**I-2-1- Fraction pétrolière :****I-2-1-1- Corrélation de Riazi et Al Sahhaf (1995) : [18]**

$$\bullet \text{n-Alcanes : } S_g = 0.8500 - \exp(92.22793 - 89.82301 \cdot MM^{0.01}) \quad (5.13)$$

$$\bullet \text{n-Alkylcyclohexanes : } S_g = 0.8450 - \exp(-1.51518 - 0.05182 \cdot MM^{0.7}) \quad (5.14)$$

$$\bullet \text{n-Alkylbenzènes : } S_g = 0.8562 - \exp(224.7257 - 218.518 \cdot MM^{0.01}) \quad (5.15)$$

avec MM : masse molaire.

II- La masse molaire :**II-1- Définition :**

La masse molaire d'une substance est définie comme étant la masse d'une mole de molécules de cette substance. La masse molaire est une importante caractéristique physico-chimique des substances. Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur moyenne de la masse molaire des corps constituant la fraction pétrolière. [19]

II-2- Estimation de la masse molaire :

La masse molaire peut être estimée par des méthodes expérimentales et des méthodes empiriques :

II-2-1- Estimation de la masse molaire à partir de l'expérience :**II-2-1-1- Corps purs :**

Du point de vue analytique, nous disposons de différentes méthodes expérimentales, souvent une méthode qui donne de bons résultats pour certains produits est inefficace pour d'autres.

Ces méthodes sont basées sur l'analyse des propriétés thermodynamiques des solutions binaires constituées par la substance à étudier en solution (en faible concentration) dans un solvant donné.

II-2-2- Estimation de la masse molaire à partir des corrélations :**II-2-2-1- Fractions pétrolières :****Corrélation de Riazi et Al Sahhaf (1995) : [18]**

$$\bullet \text{n-Alcane} : MM = \left(\frac{6.98291 - \ln(1070 - T_{cb})}{0.02013} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.16)$$

$$\bullet \text{n-Alkylcyclohexane} : MM = \left(\frac{7.00275 - \ln(1100 - T_{cb})}{0.01977} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.17)$$

$$\bullet \text{n-Alkylbenzène} : MM = \left(\frac{6.91062 - \ln(1015 - T_{cb})}{0.02247} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.18)$$

B- Propriétés critiques :**I- Pression et température critique :****I-1- Définition :**

Les propriétés critiques, au même titre que les autres propriétés sont également des caractéristiques physiques des hydrocarbures. La température et la pression critique 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. [20]

I-2- Description de la méthode expérimentale :

Deux méthodes expérimentales sont généralement utilisées pour la mesure des propriétés critiques à savoir la méthode de l'ampoule et la méthode de l'écoulement. Ces deux méthodes sont basées sur le principe de l'opalescence critique, qui consiste à évaluer la température, la pression et le volume critique d'une substance, ceci 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 thermodynamiquement, il faut effectuer la mesure de la température et de pression lorsque le temps de séjour est très faible et ceci afin de limiter les réactions de décomposition.

Mais cette détermination expérimentale n'est pas aisée et nécessite un appareillage coûteux, et les manipulations sont longues et délicates. [21]

I-3- Corrélations :

I-3-1- Fraction pétrolière :

1- Corrélation de Cavett :[22]

$$T_C = A_0 + A_1 \cdot T_{eb} + A_2 \cdot T_{eb}^2 + A_3 \cdot API \cdot T_{eb} + A_4 \cdot T_{eb}^3 + A_5 \cdot API \cdot T_{eb}^2 + A_6 \cdot API^2 \cdot T_{eb}^2 \quad (5.19)$$

$$A_0=768.0721.$$

$$A_1=1.7133693.$$

$$A_2=-0.10834003 \cdot 10^{-2}.$$

$$A_3=-0.89212579 \cdot 10^{-2}.$$

$$A_4=0.388890584 \cdot 10^{-6}.$$

$$A_5=0.5309492 \cdot 10^{-5}.$$

$$A_6=0.327116 \cdot 10^{-7}.$$

$$\log(P_C) = B_0 + B_1 \cdot T_{eb} + B_2 \cdot T_{eb}^2 + B_3 \cdot API \cdot T_{eb} + B_4 \cdot T_{eb}^3 + B_5 \cdot API \cdot T_{eb}^2 + B_6 \cdot API^2 \cdot T_{eb} + B_7 \cdot API^2 \cdot T_{eb}^2 \quad (5.20)$$

$$B_0=2.8290406.$$

$$B_1=0.94120109 \cdot 10^{-3}.$$

$$B_2=-0.30474749 \cdot 10^{-5}.$$

$$B_3=-0.20827711 \cdot 10^{-4}.$$

$$B_4=0.15184103 \cdot 10^{-8}.$$

$$B_5=0.11047898 \cdot 10^{-7}.$$

$$B_6=-0.48271599 \cdot 10^{-7}.$$

$$B_7=0.13949619 \cdot 10^{-9}.$$

T_c : température critique en °R.

P_c : pression critique en Psia.

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

API : densité en °API.

2- Corrélation de Lee-Kesler :[22]

$$T_C = 341.7 + 811 \cdot Sg + (0.4244 + 0.1174 \cdot Sg) \cdot T_{eb} + (0.4669 - 3.2623 \cdot Sg) \cdot \frac{10^5}{T_{eb}} \quad (5.21)$$

$$\ln P_C = 8.3634 - \frac{0.0566}{Sg} - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{Sg} + \frac{0.11857}{Sg^2} \right) \cdot 10^{-3} T_{eb} + \left(1.4685 + \frac{3.648}{Sg} + \frac{0.47227}{Sg^2} \right) \cdot 10^{-7} T_{eb}^2 - \left(0.42019 + \frac{1.6977}{Sg^2} \right) 10^{-10} T_{eb}^3 \quad (5.22)$$

T_C : température critique (°R).

P_C : pression critique (Psia).

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

C- Les propriétés thermiques :**I- Température d'ébullition:****I-1- Définition :[14]**

L'ébullition est une vaporisation rapide réalisée en l'absence d'air d'un liquide sous l'effet d'une source thermique contrôlée qui fournit la chaleur nécessaire au changement de phase. Cette vaporisation se produit au sein du liquide à une température bien déterminée, c'est la température d'ébullition sous une pression bien déterminée.

I-2- Estimation de la température d'ébullition des corps purs :

Les températures normales d'ébullition des corps purs sont disponibles et données sur des tables selon la nature du corps. A l'intérieur d'une même famille, cette propriété varie avec le nombre d'atome de carbone.

II- La tension de vapeur :**II-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.[14]

II-2- Corrélations :**II-2-1- Corps purs :****1- Equation d'Antoine :[23]**

$$P_{\text{vap}} = \exp\left(A - \frac{B}{(T + C)}\right) \quad (5.23)$$

P_{vap} : pression de vapeur (mm Hg).

T : température (°C).

A, B, C : Coefficients d'Antoine, qui ont été déterminés pour 700 composés organiques.

2- Equation du DIPPR :[24]

$$P_{\text{vap}} = \exp\left(A + \left(\frac{B}{T}\right) + (C \cdot \ln T) + (D \cdot T^E)\right) \quad (5.24)$$

P_{vap} : pression de vapeur (Pas).

Les coefficients du DIPPR A, B, C, D, E sont donnés pour chaque hydrocarbure.

3- Equation de Wagner :[23]

L'équation de Wagner peut avoir différentes formes en fonction des composés étudiés. La forme la plus courante est la suivante :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{vap}}}{P_c}\right) = \frac{(A \cdot \tau + B \cdot \tau^{1.5} + C \cdot \tau^3 + D \cdot \tau^6)}{(1 - \tau)} \quad (5.25)$$

$$\tau = 1 - T_r \quad (5.26)$$

Cette équation présente l'avantage d'être applicable jusqu'au point critique quel que soit le composé. Cependant, elle possède une limite de température réduite minimale, en-dessous de laquelle, les écarts par rapport à l'expérience augmentent rapidement.

Les coefficients de l'équation (5.25) sont déterminés à partir des données expérimentales de tension de vapeur. Les coefficients de l'équation de Wagner pour différents composés sont donnés par Reid et coll.[23]

4- Equation de Twu et Coll. (1994) :[25]

Twu et Cool. (1994) ont généralisé l'équation de Wagner selon la loi des états correspondants comme suit :

$$\left. \begin{aligned} \ln P_r &= \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)} \\ \ln P_r^{(0)} &= (-5.963462 \cdot \tau + 1.17639 \cdot \tau^{1.5} - 0.55960 \cdot \tau^3 - 1.31901 \cdot \tau^6)/(1 - \tau) \\ \ln P_r^{(1)} &= (-4.78520 \cdot \tau + 0.413999 \cdot \tau^{1.5} - 8.91239 \cdot \tau^3 - 4.98662 \cdot \tau^6)/(1 - \tau) \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

5- Equation de Lee-Kesler (1975) : [26]

L'équation de tension de vapeur proposée par Lee et Kesler est la suivante :

$$\left. \begin{aligned} \ln P_r &= \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)} \\ \ln P_r^{(0)} &= 5.92714 - 6.09648/T_r - 1.28862 \cdot \ln T_r + 0.16934 \cdot T_r^6 \\ \ln P_r^{(1)} &= 15.2518 - 15.6875/T_r - 13.4721 \cdot \ln T_r + 0.43577 \cdot T_r^6 \end{aligned} \right\} \quad (5.28)$$

III- Le facteur acentrique :

Soit l'équation des états correspondants à deux paramètres suivants :

$$P \cdot V = Z \cdot R \cdot T, \quad Z = f(T_r, P_r) \quad (5.29)$$

Cette équation est valable pour les molécules sphériques, dans le cas contraire, plusieurs paramètres ont été proposés pour représenter l'écart par rapport à la loi des états correspondant à deux paramètres, parmi ces paramètres nous avons le facteur de compressibilité critique, paramètre de Riedel et le facteur acentrique, ce dernier a connu le plus grand succès, car il tient compte de la sphéricité des molécules.

III-1- Corrélations :**1- Corrélation de Pitzer : [22]**

$$\omega = -\log(P_r)_{T_r=0.7} - 1.000 \quad (5.30)$$

ω : facteur acentrique.

P_r : pression réduite.

2- Corrélation d'Edmister : [22]

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \log P_c - 1 \quad (5.31)$$

P_c : pression critique.

θ : T_{eb}/T_c .

T_c : température critique (K).

T_{eb} : température d'ébullition (K).

3- Corrélation de pedersen, Thomassen et fredenslund (1986) : [28]

$$T_{br} < 0.8 \quad \omega = \left(\ln P_{br} - 5.77881 + 6.05615/T_{br} + 1.37882 \cdot \ln T_{br} - 0.173914 T_{br}^6 \right) / \left(15.5523 - 15.7915/T_{br} - 12.7855 \cdot \ln T_{br} + 0.43487 T_{br}^6 \right) \quad (5.32)$$

avec

$T_{br} = T_{eb}/T_c$ et $P_{br} = P_{eb}/P_c$

P_{eb} : Pression à laquelle est mesurée T_{eb}

IV- L'enthalpie de vaporisation des hydrocarbures :**IV-1- Définition :**

L'enthalpie d'une substance exprime la quantité de chaleur totale contenue dans cette substance dont l'état thermodynamique doit être défini par une pression et une température.

La variation d'enthalpie entre deux états différents est recherchée, car elles fournissent la quantité de chaleur à éliminer ou à fournir. Cette enthalpie s'écrit à pression constante. [14]

$$H = \int c_p \cdot dT + \lambda \quad (5.33)$$

λ est la chaleur de changement d'état s'il y a lieu. Elle s'exprime en cal/g ou j/g ou Btu/lb.

IV-2- Corrélations :**IV-2-1- Corps purs :****1- Equation de Wagner :[23]**

Le couplage de l'équation de Wagner avec l'équation de Clausius-Clapeyron permet de calculer l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température réduite.

L'expression de l'enthalpie est exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta H_v}{R \cdot T_c \cdot \Delta Z_v} = -A + B \cdot \tau^{0.5} \cdot (0.5 \cdot \tau - 1.5) + C \cdot \tau^2 \cdot (2 \cdot \tau - 3) + D \cdot \tau^5 \cdot (5 \cdot \tau - 6) \quad (5.34)$$

ΔH_v : représente l'enthalpie de vaporisation à la température T_r ;

ΔZ_v : représente la différence entre le facteur de compressibilité de la phase vapeur et liquide en équilibre.

II - Equation du DIPPR :[24]

$$\Delta H_v = A \left((1 - T_r)^{B + (C \cdot T_r) + (D \cdot T_r^2) + (E \cdot T_r^3)} \right) \quad (5.35)$$

Cette équation présente l'avantage d'être applicable jusqu'au point critique quel que soit le composé. Cependant, elle possède une limite de température réduite minimale, les coefficients de cette équation sont déterminés à partir des données expérimentales.

PARTIE
calcul

6- LES EQUATIONS D'ETAT GENERALISEES

En étant le premier à tenter d'exprimer les lois de la physique en fonction de variables réduites (P_r , V_r et T_r), Van der Waals a dès 1880 appliqué son équation d'état - qui se basait initialement sur les variables d'état globales - à tout les corps purs. Cette nouvelle démarche présentait l'avantage qu'à une température réduite (T_r) donnée, la relation qui lie la pression réduite (P_r) au volume réduit (V_r) est la même quelle que soit la substance et par conséquent « si deux substances pures ont le même volume réduit et la même température réduite, alors ils auront la même pression réduite ».

Cette équation d'état telle qu'énoncée par Van der Waals a été appliquée avec succès aux corps purs, présentant une structure moléculaire supposée sphérique, mais a donnée des résultats moins encourageants lorsqu'elle a été appliquée aux molécules de structures complexes. Ceci a amené à modifier cette équation dite "à deux paramètres", en y introduisant un troisième qui tient compte de la non sphéricité de la molécule.

Depuis, de nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème avec plus ou moins de succès; les meilleurs résultats ont été l'œuvre de Soave qui, reprenant l'équation de Redlich-Kwong et y introduisant comme troisième paramètre $\alpha=f(\omega, T_r)$ a réussi à obtenir une équation finale qui permet d'obtenir des prédictions plus satisfaisantes des propriétés thermodynamiques de la phase liquide (1972).

Au cours des toutes dernières années, Twu et Coll. (1994 et 1995), ayant remarqué qu'en représentant α en fonction du facteur acentrique, ils obtenaient une série de droites dont la pente varie avec la température réduite, ils représentèrent la fonction α sous la forme suivante :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (6.1)$$

$\alpha^{(0)}$: valeur de α correspondant à la molécule totalement sphérique ($\omega = 0$).

$\alpha^{(1)}$: valeur de α correspondant au fluide hypothétique ayant un facteur acentrique égal à un ($\omega = 1$).

Ils exprimèrent $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ mathématiquement selon la forme :

$$\alpha^{(0),(1)} = T_r^{N(M-1)} e^{L(1-T_r)^{N-M}} \quad (6.2)$$

Ils réussirent ainsi à améliorer d'avantage les prédictions de la tension de vapeur.

Sator et Chitour [10], partant du même principe que Twu et Coll., maintenèrent la forme généralisée de α tout en modifiant la forme mathématique. La fonction α adoptée est l'équation de type Wagner suivante :

$$\alpha^{(0),(1)} = 1 + \frac{[a \cdot (1 - T_r) + b \cdot (1 - T_r)^{1.5} + c \cdot (1 - T_r)^3 + d \cdot (1 - T_r)^6]}{T_r} \quad (6.3)$$

Cette forme a permis de mieux reproduire la tension de vapeur ainsi que d'autres propriétés thermodynamiques (enthalpie de vaporisation, entropie de vaporisation,...) du point triple au point critique.

Le seul inconvénient, est qu'elle n'est pas continue au point critique et qu'au delà de $T_r=1$, elle n'a plus de signification physique, donc ne peut plus être appliquée.

Pour notre part, nous nous proposons dans le présent travail d'exprimer la fonction alpha selon l'équation (6-1) tout en modifiant la forme mathématique des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ et ce pour les trois équations d'état : Redlich-Kwong, Peng-Robinson et Van der Waals.

6-1- Elaboration de l'équation d'état Redlich-Kwong Généralisée (RKG2)

Notre but est d'exprimer la fonction alpha selon l'équation (6.1) en modifiant la forme mathématique des fonction $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$.

Nous avons considéré les n-alcanes du méthane au n-eicosane, ce qui permet de balayer un large domaine de variation du facteur acentrique (entre 0.0115 et 0.9079). Les propriétés critiques et les facteurs acentriques sont disponibles dans la littérature (DIPPR, Prausnitz) [24], [23].

En premier lieu, nous avons déterminé les valeurs d'alpha pour des températures réduites comprises entre 0.3 et 1.0 avec un incrément de 0.05 pour chaque hydrocarbure considéré. Les données de tension de vapeur nécessaires sont calculées à partir de l'équation de tension de vapeur de Twu et Coll. [25] qui permet de prédire la tension de vapeur avec une bonne précision dans le domaine de température considéré et qui de plus présente l'avantage d'être établie pour les hydrocarbures lourds.

Les valeurs de alpha obtenues pour différentes valeurs de la température réduite et du facteur acentrique sont données dans le tableau (6-1).

tableau 6-1 : variation de la fonction alpha de Redlich-Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

$\omega \backslash T_r$	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
0.0115	1.4647769	1.3735109	1.2980096	1.2309243	1.1692601	1.1116171
0.0995	1.6495989	1.5101013	1.3983422	1.3027853	1.2180941	1.1415625
0.1523	1.7598370	1.5914587	1.4581359	1.3457305	1.24737	1.15955
0.2002	1.8594909	1.6649299	1.5121332	1.3845751	1.2739075	1.1758791
0.2515	1.9658920	1.7432986	1.5697169	1.4260536	1.3023019	1.193377
0.3013	2.0688960	1.8190926	1.6253871	1.4661967	1.3298361	1.2103713
0.3495	2.1683520	1.8922108	1.7790661	1.5049356	1.3564547	1.2268257
0.3996	2.2715060	1.9679832	1.7346628	1.545083	1.3840877	1.2439335
0.4435	2.3617240	2.0342040	1.7832230	1.5801643	1.4082699	1.2589273
0.4897	2.4565130	2.1037310	1.8341792	1.6169865	1.4336861	1.2747086
0.5303	2.5396910	2.1647020	1.8788402	1.6492649	1.4559926	1.2885779
0.5764	2.6340090	2.2337990	1.9294243	1.6858267	1.481287	1.3043262
0.6174	2.7177870	2.2951390	1.9743049	1.7182655	1.503752	1.3183318
0.6430	2.7700500	2.3333890	2.002279	1.7324837	1.5177638	1.3270762

0.6863	2.8583700	2.3980000	2.049513	1.7726184	1.5414366	1.341865
0.7174	2.9217480	2.4443450	2.083377	1.797088	1.5584183	1.3524856
0.7697	3.0282280	2.5221710	2.140217	1.8381513	1.5869358	1.3703425
0.8114	3.1130400	2.5841300	2.185444	1.8708161	1.6096371	1.3845766
0.8522	3.1959530	2.6446760	2.229618	1.9027129	1.6318169	1.3984998
0.9079	3.3090420	2.7272190	2.28981	1.9461608	1.6620461	1.4175009

Afin de s'assurer de la linéarité de alpha en fonction du facteur acentrique, nous avons représenté graphiquement $\alpha=f(\omega)$, (fig-6.1-) à des valeurs de T_r constantes. Nous avons constaté que l'hypothèse de linéarité est vérifiée et par conséquent, la forme choisie pour alpha est compatible avec nos données de tension de vapeur.

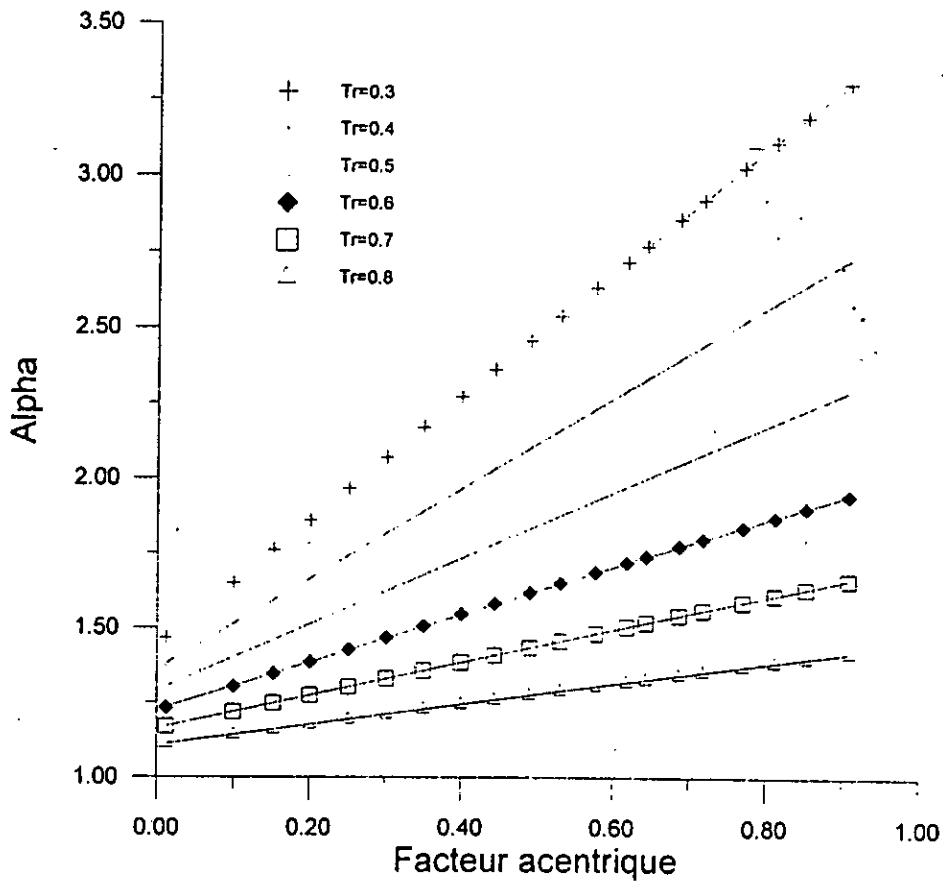


Fig-6.1- variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Redlich-Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

En second lieu, nous avons déterminé les pentes ainsi que les ordonnées à l'origine de la série de droites ainsi obtenues. Par analogie avec l'équation (6.1), l'ordonnée à l'origine représente la valeur de $\alpha^{(0)}$, tandis que la pente représente la valeur de $(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)})$, d'où nous avons déduit $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ à chaque température réduite. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6-2 et représentés graphiquement sur la figure -6.2-.

Tableau 6-2 : variation de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite dans le cas de l'équation de Redlich Kwong.

Tr	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
0.30	1.45473	3.49903
0.35	1.4101	3.15903
0.40	1.36993	2.86692
0.45	1.33266	2.61388
0.50	1.29712	2.39245
0.55	1.26262	2.196371
0.60	1.22898	2.020377
0.65	1.19642	1.860305
0.70	1.16525	1.713072
0.75	1.13563	1.576496
0.80	1.10747	1.448979
0.85	1.0805	1.329199
0.90	1.05443	1.21562
1.00	1.00000	1.00000

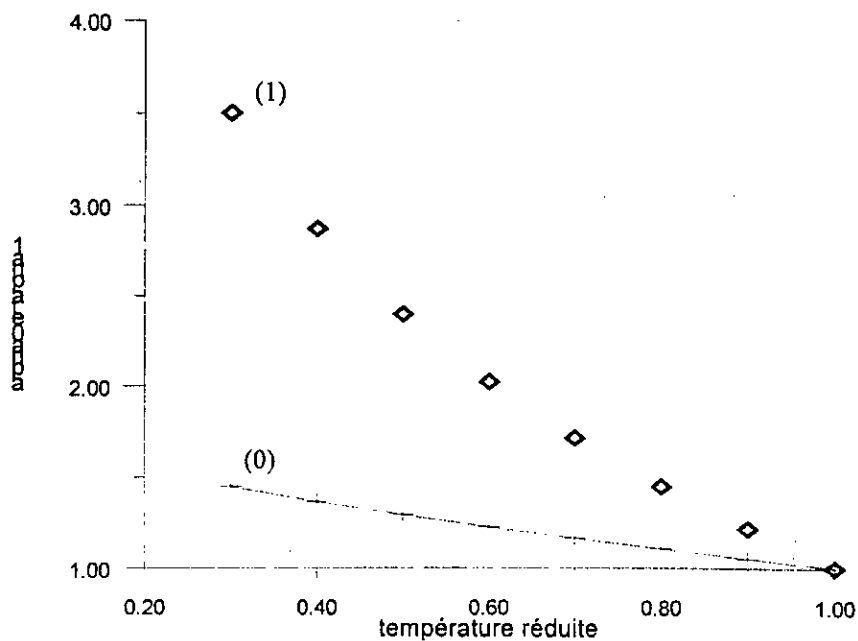


Fig-6.2- variation de alpha 0 et alpha 1 avec T_r pour l'équation de RKG2.

En dernier lieu, nous nous proposons de modéliser mathématiquement les fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ à partir des données ainsi obtenues. Nous avons au départ essayé plusieurs types d'équations telle que l'équation de Stryjek et Vera (2.34) à laquelle nous avons apporté certaines modifications mais sans obtenir des résultats réellement encourageants.

Nous avons finalement opté pour une équation de forme assez proche de l'équation de Wagner pour la tension de vapeur qui donne généralement d'excellents résultats du fait que le paramètre alpha est établi à partir des données de tension de vapeur liées à cette propriété. La forme choisie est :

$$\alpha^{(0),(1)} = 1 + \frac{[A \cdot (1 - T_r) + B \cdot (1 - T_r)^2 + C \cdot (1 - T_r)^4 + D \cdot (1 - T_r)^6]}{T_r} \quad (6.4)$$

Cette forme mathématique vérifie bien la condition au point critique : $\alpha=1$ quand $T_r=1$.

Les légères modifications qui lui ont été apportées par rapport à la forme de Wagner tendent en réalité à élargir le domaine d'application et de validité physique de cette équation en assurant sa continuité au point critique et sa vraisemblance physique jusqu'à des valeurs de températures réduites assez intéressantes.

Les fonction $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ ainsi déterminées sont les suivantes :

$$\alpha^{(0)} = 1 + \frac{[0.52427642 \cdot (1 - T_r) + 0.46746036 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.012641225 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.056890293 \cdot (1 - T_r)^6]}{T_r} \quad (6.5)$$

$$\alpha^{(1)} = 1 + \frac{[2.069903 \cdot (1 - T_r) + 1.3677951 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.28383665 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.81623559 \cdot (1 - T_r)^6]}{T_r} \quad (6.6)$$

6-2- Elaboration de l'équation d'état Peng-Robinson Généralisée (PRG2) :

En suivant la même démarche que pour l'équation de Redlich-Kwong, nous avons modélisé la fonction alpha de l'équation d'état de Peng-Robinson selon l'équation (6.1).

Lors de la première étape, en considérant les mêmes hydrocarbures que précédemment, nous avons déterminé les valeurs de alpha à des températures réduites comprises entre 0.3 et 1.0 avec un incrément de 0.05.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6-3

tableau 6-3 : variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

$\omega \backslash T_r$	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
0.0115	1.385239	1.3058961	1.2413111	1.1847283	1.1335599	1.0867824	1.0433094
0.0995	1.5578058	1.4334254	1.3349714	1.2517597	1.1790195	1.1145447	1.056273
0.1523	1.6607347	1.5093866	1.3907925	1.2918277	1.2062844	1.1312308	1.0640666
0.2002	1.7537813	1.5779851	1.4412039	1.3280742	1.2310058	1.1463846	1.0711465
0.2515	1.8531278	1.6511565	1.4949647	1.3667825	1.2574634	1.1626291	1.0787388
0.3013	1.9493029	1.7219241	1.5469401	1.4042478	1.283125	1.1784115	1.0861186
0.3495	2.042165	1.7901937	1.597057	1.4404048	1.3079379	1.936974	1.0932698
0.3996	2.13848	1.8609415	1.648965	1.4778787	1.3337007	1.2095951	1.1007115
0.4435	2.222717	1.9227708	1.6943037	1.5176254	1.3562495	1.223532	1.1072394
0.4897	2.311222	1.9876877	1.7418796	1.5449983	1.379952	1.2382045	1.1141161
0.5303	2.388885	2.044617	1.7835781	1.5751306	1.4007566	1.2511022	1.120165
0.5764	2.476951	2.109132	1.830807	1.6092622	1.4243502	1.2657503	1.1270395
0.6174	2.555175	2.166405	1.8727108	1.6395458	1.4453066	1.27878	1.1331589
0.6430	2.603973	2.202118	1.8988295	1.7584207	1.4583783	1.2869163	1.1369823
0.6863	2.686438	2.262446	1.9429306	1.6902882	1.480464	1.3006787	1.1434535
0.7174	2.745614	2.305718	1.9745491	1.713133	1.4963082	1.3105636	1.1481046
0.7697	2.845035	2.378384	2.027619	1.7514698	1.5229172	1.3271861	1.1559323
0.8114	2.924225	2.436235	2.069847	1.7819661	1.5441004	1.3404385	1.1621787
0.8522	3.001642	2.492767	2.111092	1.8117457	1.5647981	1.3534032	1.1682945
0.9079	3.107234	2.569837	2.167292	1.8523101	1.5930088	1.371099	1.1766505

De la même façon que pour l'équation de Redlich-Kwong, la représentation graphique de $\alpha=f(\omega)$ à des valeurs de températures réduites constantes (Fig-6.3) rend parfaitement compte du comportement linéaire de la fonction alpha ce qui rend possible l'application de l'équation (6.1).

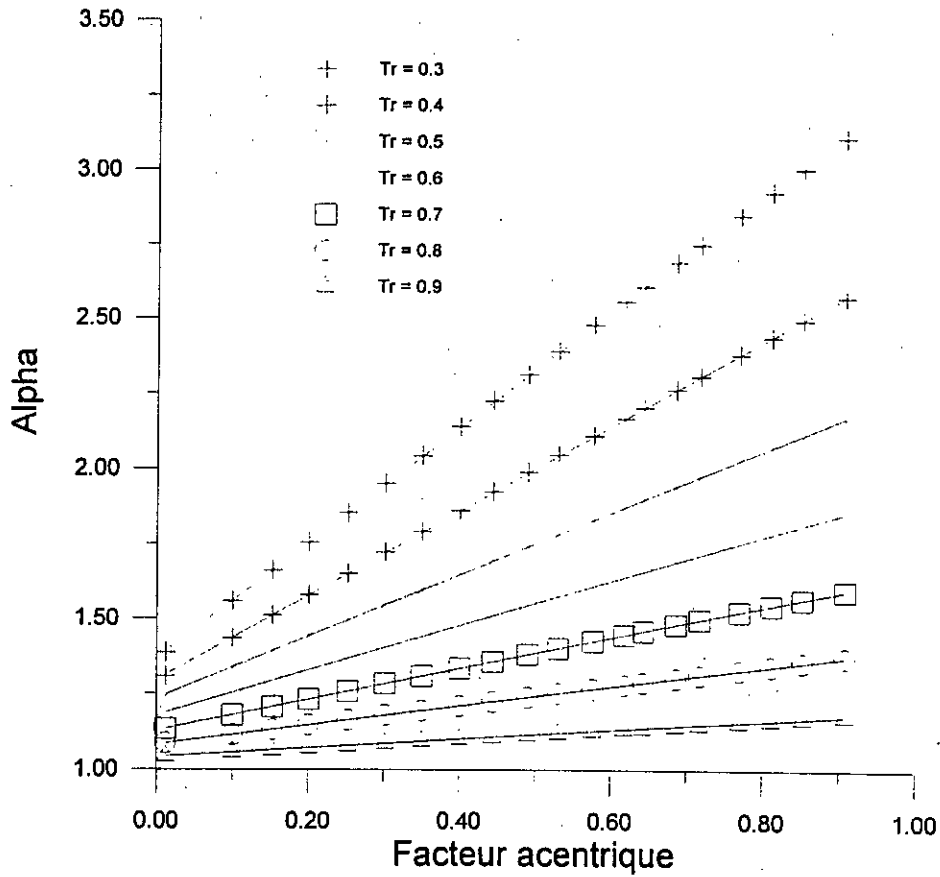


Fig-6.3- variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

Nous avons à ce moment là, déduit les valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ de la même manière que pour l'équation de Redlich-Kwong (tableau 6-4) . Puis nous avons représenté graphiquement leur variation avec la température réduite (fig -6.4 -).

Tableau 6-4 : valeurs des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ dans le cas de l'équation de Peng-Robinson.

Tr	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
0.30	1.36943	3.28788
0.40	1.29596	2.70360
0.50	1.23467	2.26603
0.60	1.17918	1.92337
0.70	1.12847	1.64112
0.80	1.08288	1.423
0.90	1.04135	1.19016
1.00	1.00000	1.00000

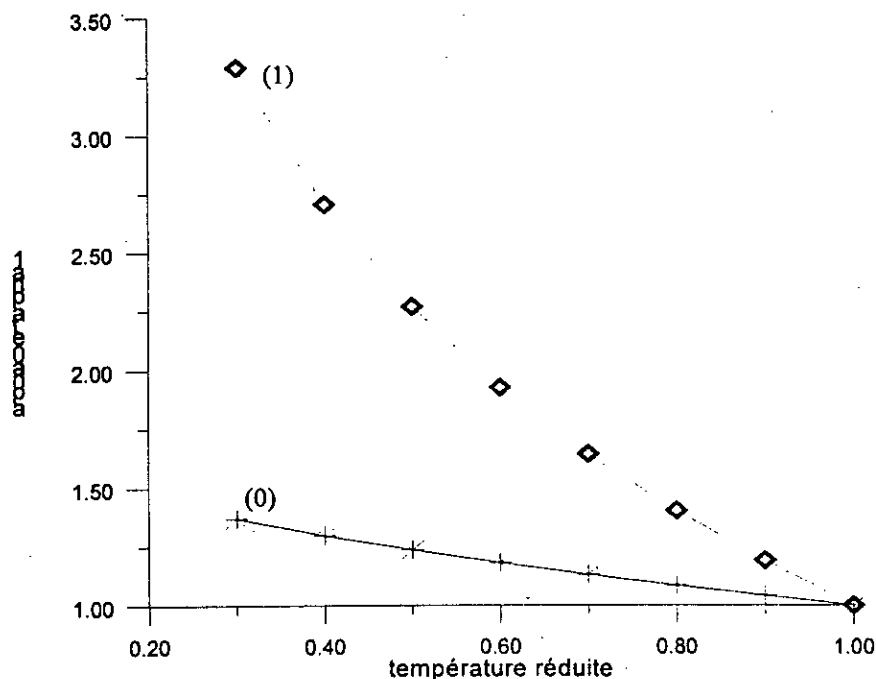


Fig-6.4- variation de alpha 0 et alpha 1 avec \$T_r\$ pour l'équation de PRG2.

Finalement, nous avons modélisé ces deux fonctions selon l'équation (6.1), les fonction \$\alpha^{(0)}\$ et \$\alpha^{(1)}\$ obtenues sont :

$$\alpha^{(0)} = 1 + \left[0.38925817 \cdot (1 - T_r) + 0.28463341 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.11048594 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.036519885 \cdot (1 - T_r)^6 \right] / T_r \quad (6.7)$$

$$\alpha^{(1)} = 1 + \left[1.8175639 \cdot (1 - T_r) + 1.0723619 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.02320135 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.56124065 \cdot (1 - T_r)^6 \right] / T_r \quad (6.8)$$

6-3- Elaboration de l'équation d'état Van der Waals Généralisée (VDWG2):

L'établissement de l'équation d'état Soave-Van der Waals généralisée a été faite de la même façon que pour les équations précédentes, en considérant les mêmes données. Les valeurs de alpha sont données par le tableau (6-5).

tableau 6-5 : variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Soave-Van der Waals en fonction de la température réduite et du facteur acentrique.

\$\omega \backslash T_r\$	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
0.0115	1.480729	1.387063	1.309367	1.240171	1.176398	1.116571	1.059092
0.0995	1.668012	1.525473	1.411039	1.313001	1.225909	1.146957	1.073397
0.1523	1.779718	1.607914	1.47163	1.356523	1.255588	1.165205	1.081992
0.2002	1.880698	1.682363	1.526347	1.395889	1.28249	1.18177	1.089796

0.2515	1.988516	1.761776	1.584698	1.437924	1.311273	1.199519	1.098162
0.3013	2.092892	1.838579	1.64111	1.478604	1.339182	1.216756	1.10629
0.3495	2.193672	1.912671	1.695504	1.517861	1.366163	1.233445	1.114163
0.3996	2.298199	1.989452	1.751841	1.558545	1.394171	1.250795	1.122353
0.4435	2.389618	2.056554	1.801048	1.594095	1.418681	1.266001	1.129534
0.4897	2.485669	2.127006	1.852682	1.631408	1.444442	1.282005	1.137097
0.5303	2.569954	2.188791	1.897938	1.66417	1.467049	1.296069	1.123747
0.5764	2.665528	2.258807	1.949196	1.701167	1.492685	1.312038	1.151303
0.6174	2.750422	2.320964	1.994674	1.734038	1.515453	1.326239	1.158027
0.6430	2.803381	2.359723	2.023021	1.754526	1.529653	1.335105	1.162227
0.6863	2.892877	2.425194	2.070883	1.789115	1.553644	1.3501	1.169334
0.7174	2.957099	2.472156	2.105199	1.813911	1.570854	1.360868	1.174441
0.7697	3.064996	2.551018	2.162795	1.855522	1.599755	1.378973	1.183034
0.8114	3.150937	2.613803	2.208624	1.888622	1.622761	1.393404	1.189889
0.8522	3.234954	2.675154	2.253386	1.920943	1.645238	1.407519	1.196598
0.9079	3.349549	2.758796	2.311438	1.96497	1.775872	1.426782	1.205642

La linéarité de la fonction $\alpha=f(\omega)$ à des températures réduites constantes a été vérifiée graphiquement (Fig. -6.5-) ce qui permet l'application de l'équation (6.1), ainsi que la détermination des valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ pour chaque température réduite (tableau 6-6) et leurs représentations graphiques en fonction de la température réduite (fig - 6.6-).

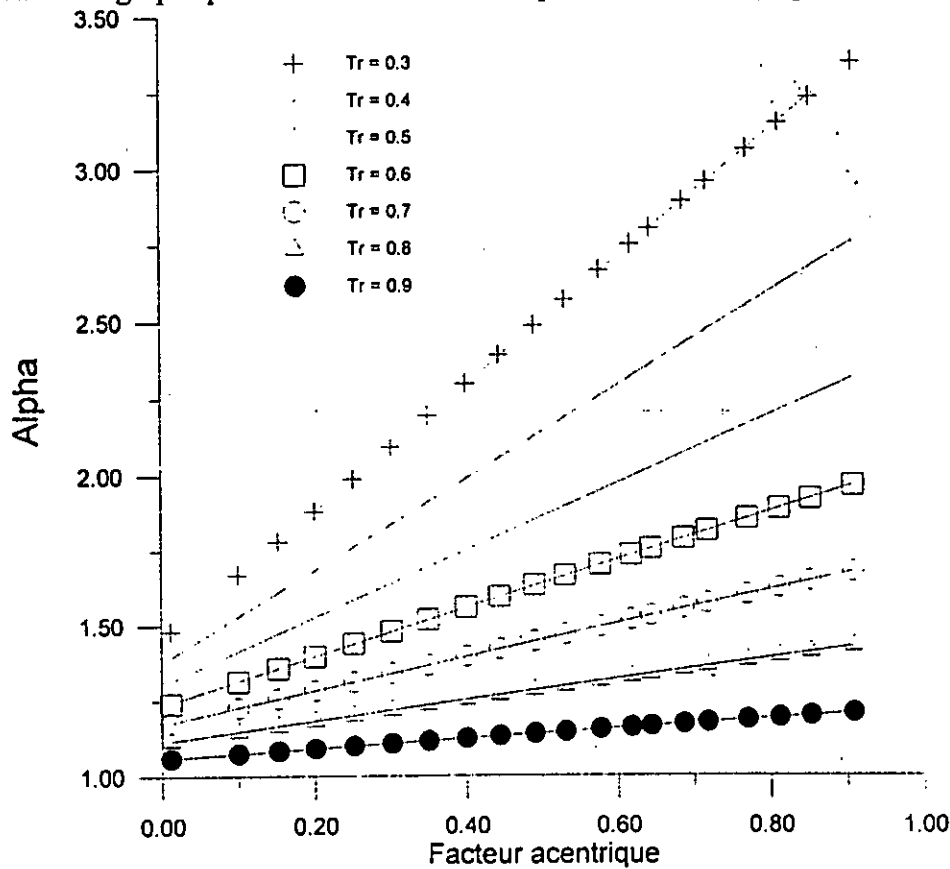


Fig-6.5- variation de la fonction alpha de l'équation de VDW en fonction du facteur acentrique et de la température réduite.

Tableau 6-6 : valeurs des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ dans le cas de l'équation de Soave-Van der Waals.

T_r	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
0.30	1.46358	3.54560
0.40	1.37629	2.90397
0.50	1.30219	2.42156
0.60	1.23423	2.04216
0.70	1.17102	1.72825
0.80	1.11249	1.45868
0.90	1.05704	1.22067
1.00	1.00000	1.00000

A partir des résultats, nous avons modélisé les fonction $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ comme suit :

$$\alpha^{(0)} = 1 + \left[0.55336656 \cdot (1 - T_r) + 0.51273619 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.06084280 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.099217475 \cdot (1 - T_r)^6 \right] / T_r \tag{6.9}$$

$$\alpha^{(1)} = 1 + \left[2.1201986 \cdot (1 - T_r) + 1.4241666 \cdot (1 - T_r)^2 + 0.32219409 \cdot (1 - T_r)^4 + 0.84977938 \cdot (1 - T_r)^6 \right] / T_r \tag{6.10}$$

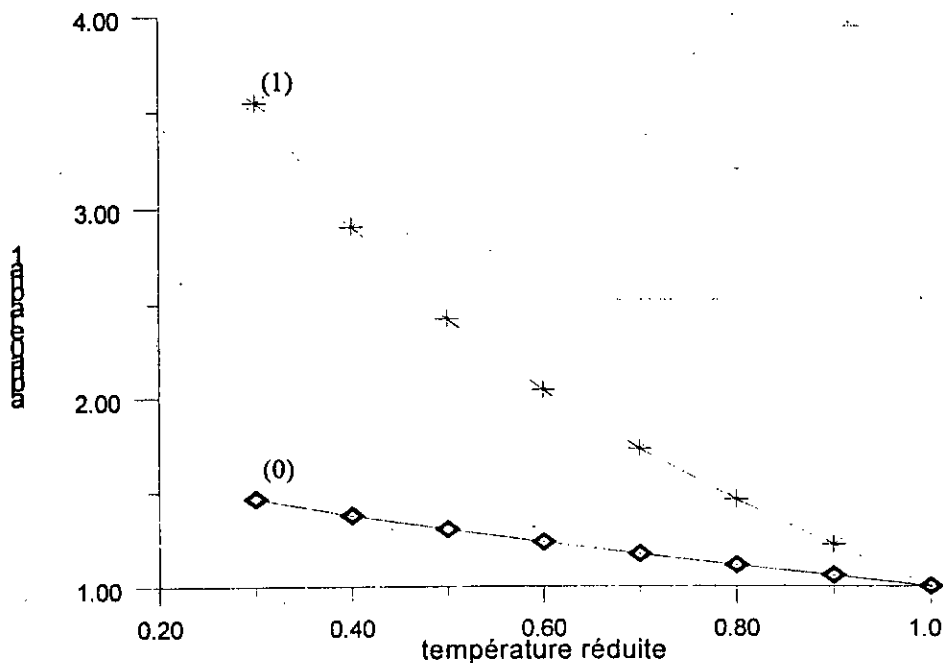


Fig-6.6- variation de alpha 0 et alpha 1 avec T_r pour l'équation de VDWG2

Ces deux équations permettent la détermination de la fonction alpha de l'équation d'état de Van der Waals généralisée.

6-4- Application des équations d'état généralisées pour le calcul de la tension de vapeur des corps purs :

La fonction alpha est initialement proposée afin de réajuster l'équation d'état aux données de tension de vapeur, nous considérons cette propriété comme la plus significative quant à la validation de toutes les équations d'état.

Nous avons donc appliqué les trois équations d'état établies (VDWG2, RKG2, et PRG2) au calcul de la tension de vapeur pour cinq familles d'hydrocarbures : n-alcanes (22), alcanes ramifiés (45), alkylbenzènes (29), alkylcyclopentanes (16) et alkylcyclohexanes (10).

Nous avons calculé cette propriété pour chaque hydrocarbure entre la valeur de la température réduite minimale et celle de la température réduite maximale avec un incrément de 0.01. Puis nous avons comparé à la valeur de référence calculée par :

- L'équation de Wagner (5.25) recommandée par Reid et Coll. [23] pour certains hydrocarbures.

Les valeurs des coefficients A , B , C , D sont données par Reid et Coll. [23] pour chaque hydrocarbure. Dans ce cas la valeur de la température réduite maximale est égale à 1.

- L'équation d'Antoine (5.23) recommandée par Reid et Coll. [23] pour certains autres hydrocarbures.

Les valeurs des coefficients A , B , C , D sont également données par Reid et Coll. [23] pour chaque hydrocarbure.

- L'équation du DIPPR (5.24). Les paramètres A , B , C , D sont données par DIPPR [24] pour chaque hydrocarbure.

Les résultats obtenus concernant les écarts des valeurs de tension de vapeur calculées par les équations généralisées par rapport aux valeurs calculées par les corrélations empiriques recommandées et considérées comme des valeurs de référence figurent au tableau (6-7)

Tableau 6-7 : écarts moyens en pour-cent (%) enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état

Hydrocarbures	Nbre	Pts	VDWG1	VDWG2	SVDW	RKG1	RKG2	TRK	SRK	PRG1	PRG2	TPR	PR
n-alcanes	22	1334	1.85	1.84	3.69	1.80	1.85	2.45	2.80	1.85	1.98	2.42	11.72
alcanes ramifiés	45	2164	1.30	1.34	2.41	1.23	1.34	1.57	1.89	1.29	1.37	1.63	2.26
alkylbenzènes	29	1718	5.66	5.68	6.24	5.31	5.69	7.37	5.36	5.62	5.67	7.22	9.48
alkylcyclopentanes	16	737	2.05	2.12	2.45	2.08	2.11	2.18	2.34	2.05	2.09	2.17	2.67
alkylcyclohexanes	10	592	11.80	11.85	14.63	12.01	11.84	9.49	16.97	11.85	11.83	9.99	27.60
moyenne	122	6545	3.59	3.62	4.79	3.49	3.62	4.06	4.40	3.58	3.65	4.08	8.42

Nous constatons que les équations d'état VDWG2, RKG2 et PRG2 donnent en général de bons résultats pour toutes les familles étudiées, bien qu'ayant été établies à partir des n-alcane, ce qui est en accord avec le principe des états correspondants.

On peut cependant noter des écarts assez importants concernant les alkylcyclohexanes. Afin d'expliquer d'où provenaient ces écarts, nous nous sommes retournés vers le détail des calculs, il en est ressorti que ces valeurs élevées des écarts sont dues à l'inexactitude des calculs pour les basses températures réduites.

Tableau 6-8 : écart moyen lors du calcul de la tension de vapeur des alkyl cyclohexanes

Domaine de Tr	Pts	%PRG2	%TPR	%PR	%RKG2	%TRK	%SRK
0.5-1.0	500	3.20	3.36	4.00	3.22	3.35	3.12
Trmin-0.5	112	50.77	40.31	131.52	50.75	37.85	78.14

Nous pouvons à partir de ces constatations recommander l'utilisation des équations d'état de type PR et de type RK dans le domaine de température réduite [0.5, 1.0] concernant les alkyl cyclohexanes.

En général, sur les 6545 points, on note une amélioration de l'écart pour les trois équations établies par rapport aux équations originelles (PR, SRK). Les valeurs de ces écarts sont similaires pour ces trois équations : 3.62%, 3.62% et 3.66%. Ceci confirme le fait que le calcul de la tension de vapeur dépend plus de la fonction alpha que de l'équation d'état en elle même.

Nous avons également comparé les écarts calculés par les équations que nous avons établies aux écarts obtenus par les équations de Sator et Chitour [10]; Nous notons un léger retrait concernant les nouvelles équations. Cependant, elles restent valides puisqu'elles répondent à tous les critères dont celui de la continuité contrairement aux équations de Sator et Chitour [10].

Exemple de calcul de la tension de vapeur :

Soit à calculer la tension de vapeur du méthylcyclopentane à $T_r=0.7$, par les équations d'état PRG2 et TPR.

Dans le cas du méthylcyclopentane, le calcul de la pression de référence se fait par l'équation de Wagner.

Les coefficients de l'équation de Wagner (5.25) sont donnés par Reid et coll. [23]:

$$A_p = -7.15937$$

$$B_p = 1.48017$$

$$C_p = -2.92482$$

$$D_p = -1.98377$$

Pour une température réduite de 0.7, la tension de vapeur calculée est : $P_{ref} = 2.218$

Les propriétés critiques et le facteur acentrique du méthyl cyclopentane sont :

$$\begin{aligned} T_C &= 532.7\text{K}, \\ P_C &= 37.8\text{bar}, \\ \omega &= 0.231. \end{aligned}$$

PRG2 :

La tension de vapeur est initialisée à $P=2.221\text{bar}$, en utilisant l'équation de Wagner généralisée par Twu et Coll. [25] selon la loi des états correspondants.

La valeur de α est calculée : $\alpha = 1.248$

la résolution de l'équation (2.14), nous permet de retrouver les facteurs de compressibilités :

$$\begin{aligned} Z_v &= 9.349 \cdot 10^{-1}, \\ Z_l &= 8.646 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

A partir de ces facteurs, les fugacités vapeur et liquide sont calculées et comparées. Leur rapport étant différent de un, elles ne sont pas égales à cette pression, ce qui fait que nous n'avons pas atteint la saturation. Il faut alors modifier la valeur de la pression en la multipliant par le rapport des fugacités. La nouvelle estimation de la pression est : $P=2.218\text{bar}$. On calcule à nouveau Z_v , Z_l , f_{vg} , f_{lg} , jusqu'à ce que le processus converge.

Au bout de la quatrième itération, la pression de saturation est atteinte, elle est égale à 2.212 bar , soit un écart de 0.02% par rapport à la valeur de référence.

TPR :

De la même manière que pour PRG2, la pression est initialisée à : $P=2.221\text{ bar}$. La valeur de la fonction alpha est égale à : 1.246

La résolution de l'équation (2.14) engendre deux racines :

$$\begin{aligned} Z_v &= 9.349 \cdot 10^{-1}, \\ Z_l &= 8.649 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

A partir desquelles sont calculées les fugacités des deux phases. N'étant pas égales, la pression est réinitialisée à $p=2.228\text{ bar}$, en multipliant l'ancienne valeur par le rapport des fugacités.

Le processus de convergence continue alors jusqu'à atteindre au bout de la cinquième itération la tension de vapeur de 2.207bar ce qui représente un écart de 0.46%

6-5- Application des équations d'état généralisées 2 pour le calcul des autres propriétés thermodynamiques des corps purs :

Nous nous sommes intéressés, relativement aux données disponibles, au calcul de l'enthalpie de vaporisation, de l'entropie de vaporisation, du volume spécifique vapeur et du volume spécifique liquide.

En premier lieu, nous avons procédé au calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation des cinq précédentes familles d'hydrocarbures à deux températures. Une première fois à leurs températures d'ébullition puis à la température de 298K.

Puis nous avons comparé les résultats obtenus à des données expérimentales (API, Projet 44 [31]). Les écarts sont donnés par les tableaux 6-9a, 6-9b, 6-9c et 6-9d.

Tableau 6-9a : écarts moyens en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation a T d'ébullition.

Hydrocarbures	Pts	VDWG2	SVDW	RKG2	TRK	SRK	PRG2	TPR	PR
n-alcanes	20	1.05	2.30	1.03	1.47	2.02	0.84	1.12	0.37
alcanes ramifiés	37	0.79	1.39	0.80	0.77	1.16	0.81	0.78	0.80
alkylbenzènes	23	2.07	2.30	2.07	2.13	2.21	2.07	2.12	2.11
alkylcyclopentanes	14	1.50	2.54	1.48	1.82	2.29	1.34	1.56	1.26
alkylcyclohexanes	12	0.48	2.82	3.46	3.54	2.96	3.49	3.59	3.81
moyenne	106	1.50	2.06	1.50	1.63	1.89	1.45	1.54	1.43

Tableau 6-18 : écarts moyens en pour-cent de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations de type Van der Waals.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔH^{vap}		
			VDWG1	VDWG2	SVDW
méthane	19	0.50-0.97	1.14	1.26	2.80
éthane	26	0.57-0.98	1.28	2.42	3.48
propane	26	0.52-0.87	1.69	0.72	1.58
butane	29	0.33-0.99	1.74	1.95	2.43
heptane	19	0.37-0.74	2.25	2.19	2.19
octane	17	0.42-0.98	2.84	3.13	3.44
nonane	14	0.44-0.87	4.51	4.59	4.96
décane	18	0.42-0.97	2.39	2.46	2.41
isobutane	22	0.29-0.98	1.28	1.37	1.65
benzène	27	0.52-0.98	0.92	1.17	1.57
toluène	22	0.46-0.95	1.69	1.68	2.35
éthylène	17	0.39-0.96	1.38	1.48	2.38
propylène	21	0.44-0.99	1.11	1.31	2.30
Moyenne	277		1.65	1.87	2.48

Tableau 6-9c : écarts moyens en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation à la température de 298K.

Hydrocarbures	Pts	VDWG2	SVDW	RKG2	TRK	SRK	PRG2	TPR	PR
n-alcanes	19	1.03	2.05	1.05	1.77	2.28	1.09	1.72	4.82
alcanes ramifiés	37	0.92	1.26	0.93	0.95	0.98	0.94	1.02	2.17
alkylbenzènes	22	3.16	3.04	3.17	3.22	3.16	3.16	3.24	4.90
alkylcyclopentanes	14	0.95	1.65	0.55	1.52	1.80	0.93	1.43	3.94
alkylcyclohexanes	12	4.30	4.17	4.30	4.33	4.65	4.30	4.25	7.04
moyenne	104	1.81	2.17	1.82	2.05	2.21	1.82	2.05	4.03

Tableau 6-9d : écarts moyens en pour-cent (%) pour le calcul de l'entropie de vaporisation à la température de 298K..

Hydrocarbures	Pts	VDWG2	SVDW	RKG2	TRK	SRK	PRG2	TPR	PR
n-alcanes	19	1.06	2.03	1.08	1.81	2.30	1.11	1.76	4.79
alcanes ramifiés	87	0.88	1.21	0.89	0.91	0.92	0.91	1.00	2.16
alkylbenzènes	22	3.35	3.07	3.36	3.46	3.13	3.35	3.48	4.63
alkylcyclopentanes	14	1.12	1.85	1.12	1.68	1.98	1.11	1.60	3.88
alkylcyclohexanes	12	4.26	4.13	4.26	4.29	4.60	4.26	4.21	6.99
moyenne	104	1.86	2.18	1.87	2.11	2.21	1.88	2.11	3.95

Nous constatons qu'en général, il y a une amélioration de l'estimation de l'enthalpie de vaporisation et de l'entropie de vaporisation par les équations d'états généralisées comparativement aux résultats donnés par les équations d'état de Twu et Coll.(2.49), de Soave-Redlich-Kwong (2.19), de Soave-Van der Waals (2.29) et de Peng-Robinson (2.24). Les équations établies sont donc abilitées au calcul des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation.

Exemple de calcul de l'entropie de vaporisation :

Soit à calculer l'entropie de vaporisation du n-butane à $T=280\text{K}$, par les équations d'état de VDWG2 et VDW.

- Les propriétés du n-butane sont :

$$T_C=425.5\text{K},$$

$$P_C=38\text{bars},$$

$$\omega=0.199.$$

$$\text{MM}=58.124 \text{ g/mole}.$$

- Les données expérimentales sont recueillies dans le Perry et Chilton [32]:

$$S_v=5.174 \text{ joule/g K}.$$

$$S_l=3.822 \text{ joule/g K}.$$

- Calcul de $\Delta S^{\text{vap}} = (S_v - S_l) \times \text{MM}$.

$$\Delta S^{\text{vap exp}}=7.86 \cdot 10^1 \text{ joule/mole k}.$$

VDWG2 :

- calcul de $\alpha=1.327$

- Calcul de P^{sat} : au bout de la 4^{ème} itérations :

$$P^{\text{sat}}=1.328\text{bars}$$

- Calcul de Z_v et Z_l :

$$Z_v=9.599 \cdot 10^{-1}.$$

$$Z_l=8.080 \cdot 10^{-3}.$$

- Calcul de ΔS^{vap} :

$$\Delta S^{\text{vap}}=7.935 \cdot 10^1 \text{ joule/mole k}.$$

- Calcul de l'écart absolu en pour-cent :

$$\text{écart}\%=(\text{ABS}(\Delta S^{\text{vap exp}}-\Delta S^{\text{vap}})/\Delta S^{\text{vap exp}}) \times 100.$$

$$\text{écart}\%=0.95\%.$$

VDW :

- calcul de $\alpha=1.328$

- Calcul de P^{sat} : au bout de la 4^{ème} itérations :

$$P^{\text{sat}}=1.323 \text{ bar}$$

- Calcul de Z_v et Z_l :

$$Z_v=9.600 \cdot 10^{-1}.$$

$$Z_l=8.047 \cdot 10^{-3}.$$

- Calcul de ΔS^{vap} :

$$\Delta S^{\text{vap}}=8.034 \cdot 10^1 \text{ joule/mole k}.$$

- Calcul de l'écart absolu en pour-cent :

$$\text{écart}\%=2.22\%.$$

Cependant, ces résultats n'étant pas assez significatifs, étant donné que les propriétés ne sont calculées qu'à certaines valeurs de température réduite, nous avons recalculés ces deux propriétés en plus des volumes spécifiques liquide et vapeur pour certains hydrocarbures, mais cette fois ci dans un large domaine de température réduite.

Les données expérimentales ont été recueillies dans la littérature : Perry et Chilton [32] et Raznjevic[33] pour l'éthane et le propane. Les résultats sont donnés dans les tableaux 6-10, 6-11, 6-12, 6-13, 6-14, 6-15, 6-16, 6-17, 6-18, 6-19 et 6-20 .

Exemple de calcul des volumes spécifiques liquide et vapeur :

Soit à calculer les volumes spécifiques liquide et vapeur du butane saturé à 250K par les équations d'état VDWG2, RKG2 et PRG2 .

Propriétés du butane :

$$T_c = 425.2 \text{ K}$$

$$P_c = 38.0 \text{ bar}$$

$$MM = 58.124 \text{ g/mol}$$

$$\omega = 0.199$$

Les volumes spécifiques expérimentaux vapeur et liquide sont respectivement égaux à 0.893 et 0.00161 m³ / Kg .

VDWG2	RKG2	PRG2
<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de alpha et de la pression de saturation alpha=1.40934 P=3.913 10⁻¹ bar 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de alpha et de la pression de saturation alpha=1.398 P=3.911 10⁻¹ bar 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de alpha et de la pression de saturation alpha=1.342 P=3.856 10⁻¹ bar
<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de Z_v et Z_L Z_v=9.842 10⁻¹ Z_L=2.55851986 10⁻³ 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de Z_v et Z_L Z_v=9.835 10⁻¹ Z_L=1.873 10⁻³ 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de Z_v et Z_L Z_v=9.831 10⁻¹ Z_L=1.635 10⁻³
<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de V_L et V_v V_L=Z_L.R.T/(P. MM) V_L =2.34007 10⁻³ m³/Kg V_v=Z_v.R.T/(P. MM) V_v =9.002 10⁻¹ m³/Kg 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de V_L et V_v V_L=Z_L.R.T/(P. MM) V_L =1.714 10⁻³ m³/Kg V_v=Z_v.R.T/(P. MM) V_v =8.999 10⁻¹ m³/Kg 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul de V_L et V_v V_L=Z_L.R.T/(P. MM) V_L =1.517 10⁻³ m³/Kg V_v=Z_v.R.T/(P. MM) V_v =9.122 10⁻¹ m³/Kg
<ul style="list-style-type: none"> • Calcul des écarts V_L : 46.16% V_v : 0.81% 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul des écarts V_L : 7.075% V_v : 0.78% 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcul des écarts V_L : 5.25% V_v : 2.15%

Tableau 6-10 : écarts moyens en pour-cent de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations de type Redlich Kwong.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔH^{vap}			
			RKG1	RKG2	SRK	TRK
méthane	19	0.50-0.97	1.14	1.24	2.59	1.11
éthane	26	0.57-0.98	2.21	2.43	3.28	2.25
propane	26	0.52-0.87	0.63	0.68	1.32	0.51
butane	29	0.33-0.99	1.71	1.96	2.15	2.40
heptane	19	0.37-0.74	2.12	2.19	1.80	2.59
octane	17	0.42-0.98	2.73	3.12	3.29	3.46
nonane	14	0.44-0.87	4.35	4.55	4.91	4.83
décane	18	0.42-0.97	2.24	2.40	2.27	2.61
isobutane	22	0.29-0.98	0.85	1.29	1.62	1.67
benzène	27	0.52-0.98	0.87	1.13	1.49	1.17
toluène	22	0.46-0.95	1.62	1.71	2.08	1.83
éthylène	17	0.39-0.96	1.40	1.49	2.08	1.37
propylène	21	0.44-0.99	1.07	1.31	2.04	1.29
Moyenne	277		1.65	1.85	2.28	1.96

Tableau 6-11 : écarts moyens en pour-cent de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations de type Redlich Kwong .

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔS^{vap}			
			RKG1	RKG2	SRK	TRK
méthane	19	0.50-0.97	2.01	2.10	3.50	2.04
éthane	26	0.57-0.98	1.86	2.42	3.29	2.26
propane	25	0.52-0.87	0.82	0.70	1.32	0.53
butane	29	0.33-0.99	1.66	1.91	2.11	2.35
heptane	19	0.37-0.74	2.07	2.14	1.76	2.54
octane	17	0.42-0.98	4.07	4.46	4.51	4.81
nonane	14	0.44-0.87	4.68	5.06	4.98	5.34
décane	18	0.42-0.97	2.51	2.68	2.37	2.89
isobutane	22	0.29-0.98	1.02	1.15	1.53	1.46
benzène	25	0.52-0.98	1.59	1.74	1.78	1.72
toluène	22	0.46-0.95	1.59	1.67	2.05	1.80
éthylène	12	0.39-0.96	1.71	1.88	2.70	1.74
propylène	21	0.44-0.99	1.21	1.45	2.18	1.44
Moyenne	269		1.93	2.12	2.49	2.24

Tableau 6-12 : écarts moyens en pour-cent du volume spécifique liquide dans le cas des équations de type Redlich Kwong.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	Volume spécifique liquide V_L			
			RKG1	RKG2	SRK	TRK
méthane	20	0.50-0.997	5.95	6.00	6.21	6.06
éthane	26	0.57-0.98	10.37	10.43	10.64	10.50
propane	27	0.52-0.87	7.51	7.51	7.59	7.56
butane	28	0.33-0.96	10.05	10.08	10.19	10.13
heptane	25	0.37-0.96	15.09	15.10	15.16	15.13
octane	16	0.42-0.95	18.64	18.68	18.81	18.74
nonane	15	0.50-0.97	19.54	19.62	19.80	19.72
décane	17	0.42-0.94	20.72	20.93	20.82	20.77
isobutane	22	0.29-0.98	10.99	11.05	11.10	11.10
benzène	27	0.52-0.98	12.48	12.54	12.70	12.62
toluène	22	0.46-0.95	14.28	14.29	14.36	14.34
éthylène	17	0.39-0.96	7.87	7.90	8.01	7.95
propylène	21	0.44-0.99	9.08	9.14	9.28	9.10
Moyenne	283		12.05	12.09	12.22	12.15

Tableau 6-13 : écarts moyens en pour-cent du volume spécifique vapeur dans le cas des équations de type Redlich Kwong.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	Volume spécifique vapeur V_v			
			RKG1	RKG2	SRK	TRK
méthane	20	0.50-0.997	1.15	1.13	1.88	1.13
éthane	-	-	-	-	-	-
propane	27	0.52-0.87	1.03	1.15	2.03	0.88
butane	29	0.33-0.99	2.66	2.82	2.07	3.40
heptane	15	0.55-0.93	2.03	1.97	2.01	1.76
octane	17	0.42-0.98	3.21	3.30	3.15	3.45
nonane	13	0.50-0.91	5.18	5.04	4.85	4.80
décane	16	0.45-0.94	3.40	3.55	4.10	3.68
isobutane	21	0.34-0.98	2.95	2.77	2.44	2.42
benzène	28	0.52-0.996	1.92	1.78	1.01	1.60
toluène	21	0.46-0.997	2.89	3.05	3.57	2.58
éthylène	17	0.39-0.96	3.31	3.32	2.26	3.26
propylène	22	0.44-0.99	2.26	2.21	2.44	1.64
Moyenne	246		2.51	2.52	2.48	2.41

Tableau 6-14: écarts moyens en pour-cent de l'enthalpie de vaporisation dans le cas des équations de type Peng Robinson.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔH^{vap}			
			PRG1	PRG2	PR	TPR
méthane	19	0.50-0.97	1.33	1.44	1.60	1.36
éthane	26	0.57-0.98	2.27	2.44	2.24	2.27
propane	26	0.52-0.87	0.79	0.71	0.23	0.74
butane	29	0.33-0.99	1.93	2.06	2.17	2.43
heptane	19	0.37-0.74	2.17	2.16	0.65	2.54
octane	17	0.42-0.98	2.81	3.02	3.25	3.31
nonane	14	0.44-0.87	4.24	4.31	5.10	4.54
décane	18	0.42-0.97	2.02	2.07	2.18	2.26
isobutane	22	0.29-0.98	0.87	1.03	1.85	1.34
benzène	27	0.52-0.98	0.88	1.03	1.50	1.14
toluène	22	0.46-0.95	1.72	1.76	1.92	1.88
éthylène	17	0.39-0.96	1.49	1.57	2.07	1.43
propylène	21	0.44-0.99	1.18	1.35	1.26	1.32
Moyenne	277		1.72	1.82	1.88	1.94

Tableau 6-15 : écarts moyens en pour-cent de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations de type Peng Robinson.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔS^{vap}			
			PRG1	PRG2	PR	TPR
méthane	19	0.50-0.97	2.26	2.37	2.56	2.33
éthane	26	0.57-0.98	1.85	2.46	2.29	2.27
propane	25	0.52-0.87	0.65	0.81	0.23	0.76
butane	29	0.33-0.99	1.89	2.02	2.13	2.39
heptane	19	0.37-0.74	2.12	2.16	0.66	2.53
octane	17	0.42-0.98	4.15	4.36	3.23	4.66
nonane	14	0.44-0.87	4.75	4.82	4.64	5.05
décane	18	0.42-0.97	2.30	2.35	1.78	2.54
isobutane	22	0.29-0.98	0.72	0.87	2.00	1.13
benzène	25	0.52-0.98	1.48	1.53	2.06	1.61
toluène	22	0.46-0.95	1.69	1.73	1.92	1.85
éthylène	12	0.39-0.96	1.86	1.98	1.98	1.86
propylène	21	0.44-0.99	1.33	1.49	1.26	1.46
Moyenne	269		1.94	2.09	1.96	2.21

Tableau 6-16 : écarts moyens en pour-cent du volume spécifique liquide dans le cas des équations de type Peng Robinson.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	Volume spécifique liquide V_L			
			PRG1	PRG2	PR	TPR
méthane	20	0.50-0.997	8.69	8.70	8.64	8.66
éthane	26	0.57-0.98	5.63	5.68	5.67	5.65
propane	27	0.52-0.87	4.95	7.95	4.95	4.90
butane	28	0.33-0.96	4.07	4.10	4.06	4.10
heptane	25	0.37-0.96	1.98	1.99	2.03	2.03
octane	16	0.42-0.95	5.13	5.16	5.10	5.23
nonane	15	0.50-0.97	5.96	6.01	6.06	6.11
décane	17	0.42-0.94	6.93	6.94	7.02	6.99
isobutane	22	0.29-0.98	4.29	4.33	4.31	4.34
benzène	27	0.52-0.98	3.09	3.18	3.13	3.15
toluène	22	0.46-0.95	1.66	1.68	1.69	1.71
éthylène	17	0.39-0.96	5.31	5.32	5.29	5.30
propylène	21	0.44-0.99	5.37	5.40	5.39	5.39
Moyenne	2.83		4.72	4.70	4.70	4.71

Tableau 6-17 : écarts moyens en pour-cent du volume spécifique vapeur dans le cas des équations de type Peng Robinson.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	Volume spécifique vapeur V_v			
			PRG1	PRG2	PR	TPR
méthane	20	0.50-0.997	1.09	1.25	1.68	1.53
éthane	-	-	-	-	-	-
propane	27	0.52-0.87	1.43	1.50	1.08	1.36
butane	29	0.33-0.99	1.43	2.69	3.78	3.31
heptane	15	0.55-0.93	2.55	1.72	2.39	1.79
octane	17	0.42-0.98	1.73	2.68	3.84	3.05
nonane	13	0.50-0.91	4.49	4.46	5.82	4.08
décane	16	0.45-0.94	3.27	3.30	3.98	3.40
isobutane	21	0.34-0.98	1.68	1.66	4.53	1.34
benzène	28	0.52-0.996	0.89	1.01	1.54	1.15
toluène	23	0.46-0.997	3.02	3.52	4.55	3.35
éthylène	17	0.39-0.96	3.40	3.49	4.67	3.56
propylène	21	0.44-0.99	1.10	1.12	1.54	0.63
Moyenne	247		1.98	2.21	3.11	2.27

Tableau 6-9b : écarts moyens en pour-cent (%) pour le calcul de l'entropie de vaporisation a T d'ébullition.

Hydrocarbures	Pts	VDWG2	SVDW	RKG2	TRK	SRK	PRG2	TPR	PR
n-alcane	20	1.05	2.30	1.03	1.47	2.02	0.84	1.12	0.38
alcane ramifiés	87	0.58	1.12	0.59	0.55	0.90	0.60	0.57	0.71
alkylbenzènes	23	2.08	2.30	2.07	2.13	2.21	2.07	2.12	2.11
alkylcyclopentane	14	1.49	2.53	1.47	1.81	2.27	1.33	1.55	1.26
alkylcyclohexane	12	3.48	2.83	3.46	3.54	2.97	3.49	3.59	3.81
moyenne	106	1.44	1.98	1.43	1.57	1.81	1.38	1.48	1.38

Tableau 6-19 : écarts moyens en pour-cent de l'entropie de vaporisation dans le cas des équations de type Van der Waals.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	ΔS^{vap}		
			VDWG1	VDWG2	SVDW
méthane	19	0.50-0.97	1.99	2.08	3.70
éthane	26	0.57-0.98	1.88	2.02	3.01
propane	25	0.52-0.87	0.71	0.74	1.58
butane	29	0.33-0.99	1.69	1.91	2.38
heptane	19	0.37-0.74	2.20	2.14	2.15
octane	17	0.42-0.98	4.18	4.47	4.76
nonane	14	0.44-0.87	5.01	5.10	5.26
décane	18	0.42-0.97	2.67	2.74	2.63
isobutane	22	0.29-0.98	1.11	1.22	1.50
benzène	25	0.52-0.98	1.64	1.81	1.22
toluène	22	0.46-0.95	1.66	1.65	2.31
éthylène	12	0.39-0.96	1.70	1.88	2.90
propylène	21	0.44-0.99	1.25	1.45	2.45
Moyenne	269		1.98	2.10	2.66

Tableau 6-20 : écarts moyens en pour-cent de volume spécifique vapeur dans le cas des équations de type Van der Waals.

Hydrocarbure	Points	Domaine de T_r	V_L		
			VDWG1	VDWG2	SVDW
méthane	20	0.50-0.997	3.30	3.21	3.40
éthane	-	-	-	-	-
propane	27	0.52-0.87	1.22	1.24	1.84
butane	29	0.33-0.99	4.26	4.17	4.35
heptane	15	0.55-0.93	2.24	2.40	2.43
octane	17	0.42-0.98	4.89	4.71	4.59
nonane	13	0.50-0.91	5.79	5.86	5.78
décane	16	0.45-0.94	4.07	4.04	4.49
isobutane	21	0.34-0.98	4.54	4.46	3.66
benzène	28	0.52-0.996	3.85	3.78	2.86
toluène	21	0.46-0.997	3.30	3.29	3.71
éthylène	17	0.39-0.96	4.50	4.49	2.80
propylène	22	0.44-0.99	4.35	4.18	4.71
Moyenne	246		3.76	3.71	3.62

Nous avons de plus calculé l'enthalpie de vaporisation pour les cinq familles précédemment considérées et nous l'avons comparée à celle calculée par l'équation recommandée par Reid et Coll. [23], ce qui nous a permis d'avoir plus de points de comparaison (domaine de température plus large). L'essentiel des résultats figure au tableau 6-21.

Dans l'ensemble, les équations d'état établies présentent une amélioration pour le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques étudiées. De la même manière que pour la tension de vapeur, nous avons calculé les écarts donnés par les équations généralisées de Sator et Chitour [10]. Les écarts sont en général meilleurs que pour les nouvelles équations généralisées, mais, même remarque que précédemment, elles présentent l'avantage d'obéir à tous les critères que doit observer une équation d'état pour avoir un sens physique.

Tableau 6-21 : écarts en pour-cent (%) pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

Hydrocarbures	Nbre	Pts	VDWG1	VDWG2	SVDW	RKG1	RKG2	TRK	SRK	PRG1	PRG2	TPR	PR
n-alcanes	22	1325	2.05	2.15	2.18	2.02	2.14	2.31	2.01	1.88	2.37	2.12	2.39
alcanes ramifiés	45	2147	0.79	0.80	1.33	0.71	0.77	0.88	1.17	0.52	0.83	0.84	1.25
alkylbenzènes	29	1706	2.74	2.87	2.77	2.74	2.88	3.39	2.54	2.64	3.48	3.17	2.47
alkylcyclopentanes	16	733	2.00	1.96	1.70	1.99	1.90	1.72	1.66	1.74	1.74	1.55	1.92
alkylcyclohexanes	10	586	2.75	2.80	2.71	2.74	2.74	2.76	2.84	2.59	2.68	2.63	3.93
moyenne	122	6497	1.87	1.96	2.05	1.84	1.91	2.10	1.91	1.68	2.11	1.95	2.19

Exemple de calcul de l'enthalpie de vaporisation :

Soit à calculer l'enthalpie de vaporisation du méthylcyclopentane à $T_r=0.55$ pour les trois équations d'état PRG2, TPR et PR. Le facteur acentrique et les propriétés critiques du méthylcyclopentane sont données par Reid et Coll. [23] :

$$\begin{aligned} T_C &= 532.7\text{K}, \\ P_C &= 37.8\text{bars}, \\ \omega &= 0.231. \end{aligned}$$

L'enthalpie de vaporisation est calculée à partir de l'équation suivante recommandée par Reid et Coll. [23] :

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{vap réf}} = & -A + B \cdot (1 - T_r)^{0.5} (0.5 \cdot (1 - T_r) - 1.5) + C \cdot (1 - T_r)^2 (2 \cdot (1 - T_r) - B) + \\ & D \cdot (1 - T_r)^6 (5 \cdot (1 - T_r) - 6) \cdot R \cdot T_C \cdot Z_v - Z_l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= -7.15937 \\ B &= 1.48017 \\ C &= -2.92482 \\ D &= -1.98377 \end{aligned}$$

PR :

- calcul de $\alpha=1.41$

- au bout de 4 itérations :

$$P^{\text{sat}} = 1.49 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$$

- Calcul de Z_v et Z_l :

$$Z_v = 9.920 \cdot 10^{-1}$$

$$Z_l = 6.631 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul de $\Delta H^{\text{vap réf}}$ selon l'équation recommandée par Reid et Coll. [23].

$$\Delta H^{\text{vap réf}} = 3.196 \cdot 10^4 \text{ joule/mole k.}$$

- $\Delta H^{\text{vap}} = 3.131 \cdot 10^4 \text{ joule/mole k.}$

- Calcul de l'écart absolu en pour-cent :

$$\text{écart}\% = (\text{ABS}(\Delta H^{\text{vap réf}} - \Delta H^{\text{vap}}) / \Delta H^{\text{vap réf}}) \times 100.$$

$$\text{écart}\% = 2.05\%.$$

PRG2 :

- calcul de $\alpha=1.41$

- au bout de 4 itérations :

$$P^{\text{sat}} = 1.42 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$$

- Calcul de Z_v et Z_l :

$$Z_v = 9.922 \cdot 10^{-1}$$

$$Z_l = 6.285 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul de ΔH^{vap} :

$$\Delta H^{vap} = 3.20 \cdot 10^4 \text{ joule/mole k.}$$

- Calcul de l'écart absolu en pour-cent :

$$\text{écart}\% = 0.07\%$$

TPR :

- calcul de $\alpha = 1.41$

au bout de 3 itérations :

$$P^{sat} = 1.47 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$$

- Calcul de Z_v et Z_l :

$$Z_v = 9.922 \cdot 10^{-1}$$

$$Z_l = 6.535 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul de ΔH^{vap} :

$$\Delta H^{vap} = 3.19 \cdot 10^4 \text{ joule/mole k.}$$

- Calcul de l'écart absolu en pour-cent :

$$\text{écart}\% = 0.24\%$$

Notons simplement, que lors du calcul du volume spécifique liquide, les écarts enregistrés avec les équations d'état de type Redlich-Kwong sont élevés ce qui était prévisible étant donné que pour la propriété thermodynamique considérée, ce n'est pas tant la forme de la fonction alpha qui influe sur le résultat mais le type de l'équation d'état utilisée. Les équations d'état de type Van der Waals ont carrément été écartées puisqu'elle s'éloignent. Nous justifions cela par les résultats obtenus dans le tableau 6-22

Tableau 6-22 : Ecarts donnés par les équations RKG2 et SRK lors du calcul de VI

TR	RKG2	SRK
0.37	17.11	17.21
0.44	15.54	15.57
0.48	14.94	14.94
0.52	14.28	14.25
0.54	14.10	14.06
0.57	13.74	13.69
0.61	13.51	13.46
0.65	13.41	13.37
0.69	13.61	13.59
0.72	13.95	13.98
0.74	14.17	14.22
0.81	15.88	16.09
0.89	20.03	20.46
0.93	23.42	23.96
Moyenne	15.10	15.96

6-7- Conclusion :

Nous avons exprimé la fonction alpha de trois équations d'état cubique selon la loi des états correspondants selon une forme mathématique proche de la forme de Wagner pour la tension de vapeur. Puis nous avons appliqué les équations établies au calcul de la tension de vapeur de différentes familles d'hydrocarbures. Bien qu'ayant établi à partir des données des n-alcanes les résultats ont été encourageants pour l'ensemble des familles. Nous avons donc appliqué les équations au calcul de l'enthalpie de vaporisation, de l'entropie de vaporisation, du volume spécifique liquide et vapeur. Les résultats sont dans l'ensemble meilleurs ou du moins comparables à ceux obtenus par les autres équations du même type; ce qui confirme la capacité des nouvelles équations d'états généralisées à prédire différentes propriétés thermodynamiques pour des corps purs de natures différentes, tout en présentant l'avantage d'être continues au point critique et par conséquent applicables pour des températures réduites supérieures à un.

7- EQUATIONS D'ETAT MODIFIEES:

Parmi les différentes équations d'état cubiques, il existe deux équations d'une grande importance : les équations de Soave Redlich - Kwong (2-22) et de Peng Robinson (2-27), qui sont associées à des paramètres d'évaluation.

L'équation d'état cubique de RK (2-15) est la première équation appliquée avec succès à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase vapeur ; cependant des écarts importants ont été enregistrés lors du calcul des équilibres.

Maintes modifications ont été opérées sur cette équation afin d'améliorer la prédiction de la tension de vapeur. Wilson en 1967, est le premier chercheur qui a apporté une nouvelle approche de cette équation, en exprimant le paramètre "a" différemment, y introduisant un facteur alpha, qui ne dépend que de la température et du facteur acentrique.

Ceci est démontré par les équations suivantes :

$$a(T) = \alpha(T) \cdot a_c(T_c) \quad (7.1)$$

D'où $a_c(T_c)$ est la valeur de 'a' au point critique.

$$\alpha = (T_r + (1.57 + 1.62 \cdot \omega))(1 - T_r) \quad (7.2)$$

La dépendance de la fonction alpha de la température exprimée par l'équation (7-2) n'est pas adéquate pour la reproduction de la tension de vapeur. Pour cela la fonction de Wilson n'a pas été admise comme une modification de l'équation d'état RK.

Le succès de l'équation originelle de RK a encouragé Soave, qui, en 1972 a amélioré sa précision et l'a étendu à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide. L'introduction d'un facteur alpha qui dépend de la nature du fluide à partir du facteur acentrique ω , a permis le réajustement de la tension de vapeur.

De part, sa simplicité et sa précision, l'équation de Soave (2-22) s'est imposée comme une référence lors de la prédiction des propriétés des corps et des mélanges.

En 1993, Soave reprend son équation modifiée, proposée 20 ans plutôt et met en œuvre une nouvelle expression du terme attractif "a", dépendant de la température et du facteur acentrique ω , applicable aux substances polaires et non polaires [38].

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r) + n(1 - T_r^{0.5})^2 \quad (7-3)$$

$$m = 0,484 + 1,515 \omega - 0,044\omega^2 \quad (7-4)$$

$$n = 2,576 m - 0,700 \quad (7-5)$$

Soave constate alors que l'équation (7-3) donne une meilleure prédiction de la tension de vapeur que l'équation (2-22) surtout à basse température où cette dernière diverge généralement.

En suivant la même voie, nous proposons dans cette modeste étude une approche différente de l'équation alpha, non pas en exprimant cette dernière selon la loi des états correspondants mais en se basant sur la méthode classique de Soave.

7-1 L'élaboration de l'équation d'état Redlich - Kwong Modifiée:

Lors de cette étude, nous avons développé une fonction alpha pour les deux équations d'état cubiques RK et PR, qui nous ont semblées les plus pertinentes et les plus connues.

L'étude porte sur une seule famille d'hydrocarbure n-alcanes, allant du C₁ ($\omega = 0,0115$) au C₂₀ ($\omega = 0,9079$).

Les données (propriétés critiques et facteur acentrique) de ces hydrocarbures sont issus de deux banques de données :

de C₁ à C₅ du Prausnitz et Coll. [23], et de C₆ au C₂₀ du DIPPR. [24].

Dans une première étape, nous avons utilisé les valeurs de référence de tensions de vapeur calculées par l'intermédiaire de l'équation généralisée de Twu et Coll.[25]. Cette dernière n'ayant pas permis l'obtention de bons résultats, nous avons utilisé par la suite les valeurs de référence de tension de vapeur calculées par l'intermédiaire de l'équation généralisée de LEE-Kesler [26].

L'intérêt d'utiliser cette équation réside théoriquement dans son domaine d'application qui s'étend du point normal d'ébullition au point critique, et dans sa grande précision lorsqu'elle est appliquée aux hydrocarbures lourds Edmister et Lee, [22].

L'équation de Soave (2-22) s'étant imposée comme référence, nous avons proposé une modification de la fonction alpha de cette dernière ;cette modification sera une extension de l'équation de Soave.

Nous soulignons que dans cette deuxième étude, la loi des états correspondants n'a pas été prise en considération, comme ce fût le cas dans la première étude.

La méthodologie a consisté à développer l'équation de Soave (2.22) selon la forme suivante :

$$\alpha = (1 + k(1 - T_r^{0.5}))^2 = 1 + 2 \times k(1 - T_r^{0.5}) + k^2(1 - T_r^{0.5})^2 \cong 1 + m(1 - T_r^{0.5}) + n \cdot (1 - T_r^{0.5})^2 \quad (7-6)$$

Tout en exprimant m en fonction de la nature du fluide par le biais du facteur acentrique ω , et le paramètre n en fonction de m.

Nous avons déterminé les valeurs de alpha pour les températures réduites comprises entre 0,3 et 1,0 avec un incrément de 0,05 pour chaque hydrocarbure considéré.

Nous donnons dans le tableau (7-1) quelques valeurs de la fonction alpha obtenues pour différentes valeurs de la température réduite.

Tableau 7.1 : Variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Redlich - Kwong en fonction de la température réduite et du facteur acentrique

ω	Température réduite					
	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
0.0115	1.46929873	1.38548127	1.30734723	1.23482708	1.16925800	1.11064370
0.0995	1.64031192	1.51667110	1.40617435	1.30651729	1.21808998	1.14052929
0.1523	1.74235353	1.59483968	1.46507882	1.34936026	1.24736459	1.15848094
0.2002	1.83461563	1.66544520	1.51827806	1.38811232	1.27390096	1.17477761
0.2515	1.93313854	1.74076920	1.57501547	1.42949216	1.30229418	1.19224086
0.3013	2.02852671	1.81362820	1.62987195	1.46954004	1.32982725	1.20920159
0.3495	2.12063663	1.89392261	1.68277015	1.50818719	1.35644474	1.22562354
0.3996	2.21617648	1.95677511	1.73756174	1.54824001	1.38407655	1.24269782
0.4435	2.29973970	2.02044805	1.78542146	1.58323890	1.40825776	1.25766219
0.4897	2.38753929	2.08730436	1.83564494	1.61997502	1.43367291	1.27341264
0.5303	2.46458566	2.14593667	1.87966567	1.65217821	1.45597847	1.28725490
0.5764	2.55195288	2.21238475	1.92952647	1.68865509	1.48127179	1.30297259
0.6174	2.62955782	2.27137543	1.97376678	1.72101904	1.50373584	1.31695095
0.6430	2.67797004	2.30816066	2.00134244	1.74119057	1.51774705	1.32567838
0.6863	2.75978278	2.37029982	2.04790451	1.77524685	1.54141882	1.34043863
0.7174	2.81849129	2.41487204	2.08128822	1.79966056	1.55839987	1.35103872
0.7697	2.91712573	2.48972307	2.13732248	1.84063017	1.58691622	1.36886127
0.8114	2.99568964	2.54931449	2.18190904	1.87322087	1.60961653	1.38306800
0.8522	3.07249369	2.60754759	2.22545923	1.90504549	1.63179540	1.39696447
0.9079	3.17724983	2.68693843	2.28480153	1.94839550	1.66202341	1.41592926

Nous avons considéré que alpha variait en fonction de la température réduite selon la forme proposée précédemment (7.6), et nous avons calculé pour chaque hydrocarbure les valeurs des paramètres m et n. Les valeurs de m et n obtenues pour chaque hydrocarbure sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 7.2 : Variation des paramètres m et n de l'équation d'état de Redlich - Kwong en fonction du facteur acentrique

ω	m	n
0.0115	1.0535349	- 0.028525931
0.0995	1.3112959	0.23901963
0.1523	1.4657644	0.39676014
0.2002	1.6056706	0.53859307
0.2515	1.7552057	0.68950398
0.3013	1.9000264	0.83529312
0.3495	2.0398434	0.97593891
0.3996	2.1847844	1.12182280
0.4435	2.3114516	1.24951120
0.4897	2.4444074	1.38383980
0.5303	2.5609489	1.50190620
0.5764	2.6929376	1.63604910
0.6174	2.8100197	1.75546880
0.6430	2.8764576	1.84687360
0.6863	2.3331533	1.97443310
0.7174	3.0870683	2.06622060
0.7697	3.2345194	2.22092220
0.8114	3.3517363	2.34459940
0.8522	3.4661276	2.46590670
0.9079	3.6218293	2.63201240

Suivant la même démarche adoptée par Soave [38], nous avons exprimé m en fonction du facteur acentrique ω et n en fonction de m . Cela nous a permis d'obtenir les équations suivantes :

$$m = 1,0183736 + 2,955939.\omega - 0,088633814.\omega^2 - 0,011727599.\omega^3 \quad (7-7)$$

$$n = 1,0329673 m - 1,126727 \quad (7-8)$$

alors qu'à partir des données de tension de vapeur -générées par l'intermédiaire de l'équation de la tension de vapeur de Twu et Coll. [25] nous avons obtenu les équations suivantes :

$$m = 0.80076561 + 3.9452496.\omega - 2.364569800.\omega^2 + 1.282251500.\omega^3 \quad (7-9)$$

$$n = 1.4241189 m - 1,2516643 \quad (7-10)$$

Le fait d'avoir choisi une variation linéaire du paramètre n en fonction du paramètre m n'est pas aléatoire ; en traçant cette variation, la courbe obtenue nous démontre bien cette linéarité.(fig7-1)

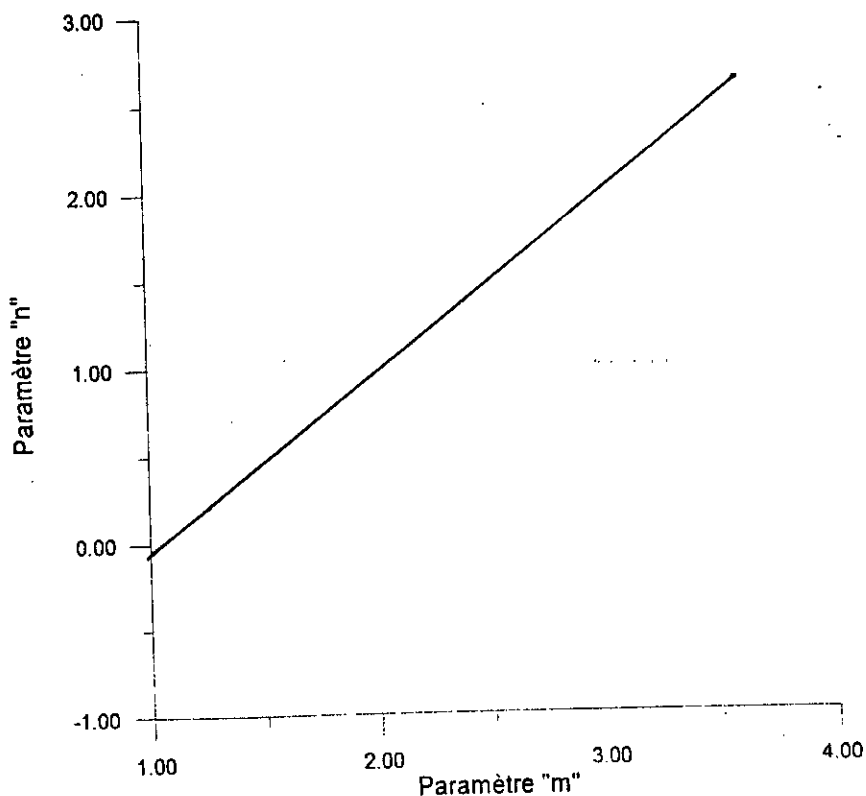


fig7-1 Variation du paramètre n en fonction du paramètre m dans le cas de l'équation de Redlich-Kwong modifiée

7-2 L'élaboration de l'équation de Peng Robinson Modifiée :

En adoptant une méthodologie identique à celle qui a été citée antérieurement, nous avons exprimé la fonction alpha de PR en fonction de la température réduite selon la forme suivante :

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) + n(1 - T_r^{0.5})^2 \quad (7.11)$$

Lors de la première étape, nous avons considéré les mêmes hydrocarbures que précédemment, nous en avons déterminé les valeurs de alpha à des températures réduites comprises entre 0.3 et 1.0 avec une incrémentation de 0.05.

De la même manière, nous nous sommes basées sur l'équation de Lee-Kesler pour la tension de vapeur lors du calcul de alpha.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 7.3 : Variation de la fonction alpha de l'équation d'état de Peng Robinson en fonction de la température réduite et du facteur acentrique .

α	Température réduite					
	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
0.0115	1.38946100	1.31707226	1.25002734	1.18836820	1.13355799	1.08588034
0.0995	1.54913465	1.43955942	1.34228305	1.25524141	1.17901563	1.11358639
0.1523	1.64441040	1.51254335	1.39727423	1.29521445	1.20627939	1.13023892
0.2002	1.73055528	1.57846618	1.44694073	1.33137505	1.23099974	1.14536225
0.2515	1.82254593	1.64879482	1.49991164	1.36999154	1.25745618	1.16157414
0.3013	1.91160984	1.71682213	1.55112736	1.40736813	1.28311672	1.17732504
0.3495	1.99961295	1.78245508	1.60051538	1.44343982	1.30792859	1.19258046
0.3996	2.08681868	1.85047664	1.65167164	1.48082560	1.33369030	1.20844663
0.4435	2.16484188	1.90992745	1.69635628	1.51349542	1.35623819	1.22235593
0.4897	2.24682066	1.97235063	1.74324811	1.54778808	1.37993962	1.23699945
0.5303	2.31875915	2.02709520	1.78434884	1.57785022	1.40074338	1.24987175
0.5764	2.40033432	2.08913737	1.83090243	1.61190273	1.42433605	1.26449111
0.6174	2.47279443	2.14421667	1.87220846	1.64211632	1.44529154	1.27749528
0.6430	2.51799718	2.17856288	1.89795518	1.66094785	1.45836266	1.28561565
0.6863	2.59438620	2.23658198	1.94142914	1.69274219	1.48044747	1.29935119
0.7174	2.64920269	2.27818893	1.97259882	1.71553467	1.49629106	1.30921684
0.7697	2.74129829	2.34808721	2.02491694	1.75378409	1.52289888	1.32580715
0.8114	2.81465394	2.40372760	2.06654663	1.78421127	1.54408124	1.33903386
0.8522	2.88636641	2.45809980	2.10720875	1.81392349	1.56477805	1.35197353
0.9079	2.98417799	2.53222701	2.16261579	1.85439645	1.59298761	1.36963528

Les valeurs de m et n en fonction du facteur acentrique de chaque hydrocarbure sont présentés dans le tableau 7-4.

Tableau 7.4 : Variation des paramètres m et n de l'équation d'état de Peng Robinson en fonction du facteur acentrique

	m	n
0.0115	0.81283547	0.11645058
0.0995	1.05232630	0.36915810
0.1523	1.19593070	0.51797753
0.2002	1.32604280	0.65168952
0.2515	1.46515260	0.79386296
0.3013	1.59991380	0.93112484
0.3495	1.73004980	1.06347020
0.3996	1.86498380	1.20067370
0.4435	1.98292760	1.32071000
0.4897	2.10673070	1.44697520
0.5303	2.21529500	1.55784470
0.5764	2.33824700	1.68381130
0.6174	2.44732640	1.79591730
0.6430	2.51530510	1.86596660
0.6863	2.63005870	1.98456140
0.7174	2.71230520	2.06984330
0.7697	2.85028960	2.21348060
0.8114	2.96001630	2.32822640
0.8522	3.06712720	2.44070230
0.9079	3.21296450	2.594606700

Nous avons alors modélisé m en fonction du facteur acentrique et n en fonction de m ; les formes mathématiques adoptées pour les fonctions m et n étant :

$$m = 0.78038497 + 2.7414309.\omega - 0.067899189.\omega^2 \quad (7.12)$$

$$n = 1.0274425 m - 0.71468581 \quad (7.13)$$

Sur la figure 7.2 , nous avons représenté la variation du paramètre n en fonction du paramètre m , cette dernière a l'allure d'une droite . Ceci nous a permis de modéliser n en fonction de m selon l'équation (7-13) .

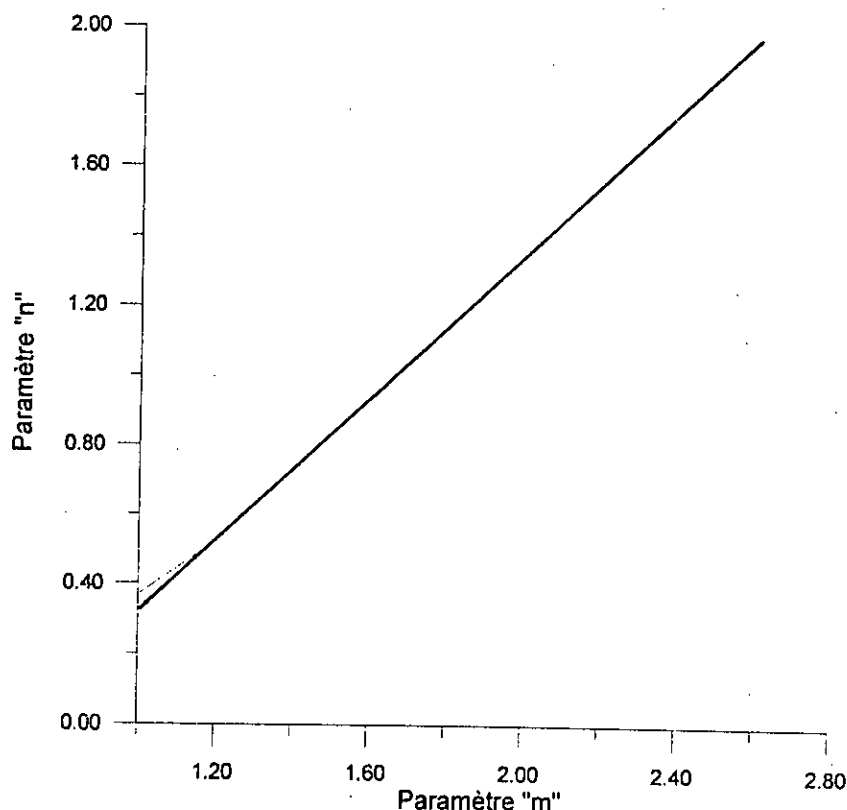


Fig 7-2 variation du paramètre n en fonction du paramètre m dans le cas de l'équation de Peng-Robinson modifiée

7 - 3 Application des équations d'état modifiées pour le calcul de la tension de vapeur :

Comme nous l'avons cité auparavant, la fonction alpha est proposée pour réajuster l'équation d'état aux données de tension de vapeur, cette dernière est plus significative quant à la validation de toute équation d'état.

Nous avons donc appliqué les deux équations d'état établies (RKM, et PRM) au calcul de la tension de vapeur pour cinq familles d'hydrocarbures : n-alcanes (22), alcanes ramifiés (45), alkylbenzènes (29), alkylcyclopentanes (16) et alkylcyclohexanes (10).

Nous avons calculé cette propriété pour chaque hydrocarbure entre la valeur de température réduite minimale et celle de la température réduite maximale avec un incrément de 0.01. Puis nous l'avons comparé à la valeur de référence calculée par :

- L'équation de Wagner (5.25) recommandée par Reid et Coll. [23] pour certains hydrocarbures.

Les valeurs des coefficients A , B , C , D sont données par Reid et Coll. [23] pour chaque hydrocarbure, dans ce cas la valeur de la température réduite maximale est égale à 1.

- L'équation d'Antoine (5.23) recommandée par Reid et Coll. [23] pour d'autres.

Les valeurs des coefficients A , B , C , D sont également données par Reid et Coll. [23] pour chaque hydrocarbure.

• L'équation du DIPPR (5.24). Les paramètres A , B , C , D sont données par DIPPR pour chaque hydrocarbure.

L'ensemble des résultats est donné dans les tableaux (7-5) et (7-6).

Tableau 7.5 - Ecart moyen en pour-cent enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong.

Hydrocarbures	Nombre hydrocarbures	Nombre points	Ecart moyen absolu en pour-cent		
			RKM	RKM (Twi Coll.)	Soave (1972)
N- alcanes	22	1334	2.99	7.05	2.80
alcanes ramifiés	47	2164	2.49	4.75	1.89
alkylbenzènes	29	1717	4.36	9.52	5.35
alkylcyclopentanes	16	737	2.45	3.39	2.34
alkylcyclohexanes	10	592	16.23	8.26	16.97
Moyenne Générale	122	6545	4.22	6.72	4.40

Tableau 7.6 - Ecart moyen en pour-cent enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur par les différentes équations d'état de type Peng Robinson.

Hydrocarbures	Nombre hydrocarbures	Nombre points	Ecart moyen absolu en pour-cent	
			PRM	Peng- Robinson (1976)
N- alcanes	22	1334	2.70	11.72
alcanes ramifiés	45	2164	2.20	2.26
alkylbenzènes	29	1717	4.10	9.47
alkylcyclopentanes	16	737	2.40	2.67
alkylcyclohexanes	10	592	16.36	27.60
Moyenne Générale	122	6545	4.10	8.42

L'analyse des résultats précédents, nous permet de constater la supériorité de l'équation PRM par rapport à l'équation de Peng Robinson. Les résultats engendrés par l'équation d'état RKM, quant à eux, bien que moins précis, restent comparables à ceux obtenus par l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong.

A noter que bien qu'ayant été élaborées sur la base de la connaissance de la tension de vapeur des n-alcanes seulement, les équations d'état modifiées reproduisent de manière assez précise la tension de vapeur des autres familles d'hydrocarbures. Les écarts absolus moyens enregistrés par les différentes familles - mises à part celles des n-alcanes et des alkylcyclohexanes- sont tout à fait acceptables.

Afin d'expliquer d'où provenaient ces écarts, tout comme nous l'avons fait lors de l'élaboration des équations généralisées, nous nous sommes retournées vers le détail des calculs, il en est ressorti que ces valeurs élevées des écarts sont dues à l'inexactitude des calculs enregistrés pour les basses températures réduites (tableau 7.7).

Tableau 7.7 - Ecarts moyens enregistrés lors du calcul de la tension de vapeur des alkylcyclohexanes :

Domaine de Tr	Nombre de points	%PRM	%PR	%RKM	%SRK
T _{min} -0.5	112	50.65	91.52	74.74	78.14
0.5-1.0	500	3.05	4.00	2.95	3.12

Nous recommandons l'utilisation des équations d'état de type PR et RK dans le domaine de température réduite [0.5-1.0] concernant les alkylcyclohexanes.

A noter également que le calcul de la tension de vapeur par les équations de Twu et Coll. [25] lors du calcul de alpha, nous a fait aboutir à des écarts inacceptables, d'où, le rejet de cette méthodologie.

7.4- Application des équations d'état modifiées pour le calcul des autres propriétés thermodynamiques :

En premier lieu, nous avons appliqué les équations d'état modifiées pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation pour cinq familles d'hydrocarbures choisies lors du calcul de la tension de vapeur. Nous avons calculé cette propriété pour chaque hydrocarbure entre la valeur de température minimale et le point critique avec un incrément de 0.01 puis nous l'avons comparée à celle donnée par l'équation de Wagner (5.31) recommandée par Reid et Coll. [23], pour certains hydrocarbures, et l'équation recommandée par DIPPR [25] (2.32) pour d'autres.

Les résultats obtenus concernant les écarts des valeurs de l'enthalpie de vaporisation calculées par les équations modifiées par rapport aux valeurs calculées par les corrélations empiriques recommandées et considérées comme valeurs de référence figurent dans les tableaux (7.8) et (7.9).

Tableau 7.8 - Ecarts moyens en pour-cent enregistrés lors du calcul de l'enthalpie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Redlich-Kwong.

Hydrocarbures	Nombre hydrocarbures	Nombre points	Ecart moyen absolu en pour-cent	
			RKM	Soave (1972)
N- alcanes	22	1325	2.37	2.01
alcanes ramifiés	47	2147	1.88	1.17
alkylbenzènes	29	1706	2.93	2.60
alkylcyclopentanes	16	733	2.19	1.66
alkylcyclohexanes	10	586	2.67	2.89
Moyenne Générale	109	6497	2.36	1.91

Tableau 7.9 - Ecarts moyens en pour-cent enregistrés lors du calcul de l'enthalpie de vaporisation par les différentes équations d'état de type Peng Robinson.

Hydrocarbures	Nombre hydrocarbures	Nombre points	Ecart moyen absolu en pour-cent	
			PRM	Peng Robinson (1976)
N- alcanes	22	1325	1.90	2.39
alcanes ramifiés	47	2147	1.09	1.25
alkylbenzènes	29	1706	2.21	2.47
alkylcyclopentanes	16	733	1.79	1.92
alkylcyclohexanes	10	586	2.91	3.93
Moyenne Générale	109	6497	1.79	2.12

En comparant les résultats des équations établies par rapport aux équations d'état de même type, nous constatons que nos équations se rapprochent plus des valeurs de référence.

Parmi ces dernières, l'équation d'état PRM est celle qui reproduit le mieux l'enthalpie de vaporisation, pour laquelle on enregistre un écart de 1.79 %.

Par la suite, nous avons appliqué les équations d'état modifiées pour le calcul des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation, ainsi que pour le calcul des propriétés physiques telles que le volume spécifique de la vapeur et du liquide à la saturation.

L'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation ont été évaluées à la température d'ébullition et à 298 K, puis comparées aux valeurs expérimentales données par L'API projet 44 [31].

Les résultats sont donnés dans les tableaux 7.10 ; 7.11 ; 7.12 et 7.13.

Tableau 7.10 - Ecarts absolus moyens observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition par les équations d'état de type Redlich-kwong

Hydrocarbures	Nombre de points	Ecarts absolus moyens en pour-cent			
		ΔH_{VAP}^{Eb}		ΔS_{VAP}^{Eb}	
		RKM (1972)	Soave (1972)	RKM (1972)	Soave (1972)
N- alcanes	20	2.03	2.02	2.02	2.02
alcanes ramifiés	37	1.43	1.16	1.16	0.90
alkylbenzènes	23	2.31	2.21	2.31	2.21
alkylcyclopentanes	14	2.48	2.29	2.47	2.27
alkylcyclohexanes	12	2.82	2.96	2.83	2.97
Moyenne Générale	106	2.01	1.89	1.93	1.81

Tableau 7.11 - Ecarts absolus moyens observés lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à 298K par les équations d'état de type Redlich-kwong

Hydrocarbures	Nombre de points	Ecarts absolus moyens en pour-cent			
		ΔH_{VAP}^{298}		ΔS_{VAP}^{298}	
		RKM (1972)	Soave (1972)	RKM (1972)	Soave (1972)
N- alcanes	19	2.98	2.28	3.00	2.30
alcanes ramifiés	37	1.10	0.98	1.04	0.92
alkylbenzènes	22	3.16	3.16	3.14	3.13
alkylcyclopentanes	14	2.20	1.80	2.38	1.98
alkylcyclohexanes	12	4.08	4.65	4.76	4.60
Moyenne Générale	104	2.45	2.21	2.45	2.21

Tableau 7.12 - Ecart absolu moyen observé lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition par les équations d'état de type Peng Robinson

Hydrocarbures	Nombre de points	Ecart absolu moyen en pour-cent			
		ΔH_{EB}^{VAP}		ΔS_{EB}^{VAP}	
		PRM	Peng Robinson (1976)	PRM	Peng Robinson (1976)
N- alcanes	20	1.66	0.37	1.66	0.38
alcanes ramifiés	37	1.05	0.90	0.80	0.71
alkylbenzènes	23	2.19	2.11	2.19	2.11
alkylcyclopentanes	14	2.08	1.26	2.07	1.26
alkylcyclohexanes	12	3.03	3.81	3.04	3.81
Moyenne Générale	106	1.76	1.43	1.69	1.38

Tableau 7.13 - Ecart absolu moyen observé lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à 298K par les équations d'état de type Peng Robinson

Hydrocarbures	Nombre de points	Ecart absolu moyen en pour-cent			
		ΔH_{298}^{VAP}		ΔS_{298}^{VAP}	
		PRM	Peng Robinson (1976)	PRM	Peng Robinson (1976)
N- alcanes	19	2.91	4.82	2.92	4.79
alcanes ramifiés	37	0.93	2.17	0.87	2.16
alkylbenzènes	22	3.18	4.90	3.15	4.63
alkylcyclopentanes	14	2.15	3.94	2.33	3.88
alkylcyclohexanes	12	4.89	7.04	4.84	6.99
Moyenne Générale	104	2.39	4.03	2.38	3.95

Nous constatons que les équations d'état de Soave [39] et Peng Robinson [4] permettent une estimation plus précise de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation que les nouvelles équations d'état. Cependant, nous pouvons noter que l'équation de PRM reproduit mieux l'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation à la température de 298 K.

Cependant, ces résultats établis pour un nombre élevé d'hydrocarbures, ne concernent que deux températures (la température d'ébullition et 298 K). Il serait intéressant de connaître la précision des équations d'état modifiées sur un domaine de température plus large.

Pour cela, nous avons recueilli des données expérimentales d'enthalpie et d'entropie de vaporisation ainsi que des données de volume spécifique vapeur et liquide, en fonction de la température (Perry et Chilton, [32]). Pour l'éthane et le propane, les données expérimentales sont données par Raznjevic [33]. Les résultats des calculs figurent sur les tableaux 7.14 ; 7.15 ; 7.16 et 7.17.

Tableau 7.14 - Ecart moyens en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation.

Hydrocarbure	Point	T	ΔH_{vap}		Point	T	ΔS_{vap}	
			RKM	SRK			RKM	SRK
métane	19	0.50 - 0.97	1.50	2.59	19	0.50 - 0.97	2.37	3.50
éthane	26	0.57 - 0.96	3.01	3.28	26	0.57 - 0.96	3.02	3.29
propane	26	0.52 - 0.86	3.32	1.32	25	0.52 - 0.86	1.32	1.33
butane	29	0.33 - 0.96	2.14	2.15	29	0.33 - 0.96	2.09	2.11
heptane	19	0.37 - 0.74	2.03	1.80	19	0.37 - 0.74	1.99	1.76
octane	17	0.42 - 0.98	3.47	3.29	17	0.42 - 0.98	4.71	4.51
nonane	14	0.44 - 0.87	5.14	4.91	14	0.44 - 0.87	5.24	4.98
décane	18	0.42 - 0.97	2.51	2.27	18	0.42 - 0.97	2.57	2.37
isobutane	22	0.29 - 0.98	1.88	1.62	22	0.29 - 0.98	1.83	1.53
benzène	27	0.52 - 0.98	1.61	1.49	27	0.52 - 0.98	1.94	1.78
toluène	22	0.46 - 0.95	2.18	2.08	22	0.46 - 0.95	2.15	2.05
éthylène	17	0.39 - 0.96	1.97	2.08	17	0.57 - 0.96	2.34	2.70
propylène	21	0.44 - 0.99	1.77	2.04	21	0.44 - 0.99	1.91	2.18
Moyenne	277		2.24	2.28	269		2.45	2.49

Tableau 7.15 - Ecart moyens en pour-cent du volume spécifique vapeur et liquide.

Hydrocarbure	Point	T	Volume spécifique vapeur V_v		Point	T	Volume spécifique liquide V_l	
			RKM	SRK			RKM	SRK
métane	20	0.50 - 0.997	1.21	1.88	20	0.50 - 0.997	6.06	6.21
éthane	-	-	-	-	26	0.57 - 0.98	10.48	10.64
propane	27	0.52 - 0.87	2.20	2.03	27	0.52 - 0.87	7.49	7.59
butane	29	0.33 - 0.99	2.40	2.07	28	0.33 - 0.99	10.11	10.19
heptane	15	0.55 - 0.96	3.24	2.01	25	0.55 - 0.96	15.09	15.16
octane	17	0.42 - 0.98	4.02	3.15	16	0.42 - 0.98	18.72	18.81
nonane	13	0.50 - 0.91	5.92	4.85	15	0.50 - 0.91	19.71	19.80
décane	16	0.45 - 0.94	4.86	4.10	17	0.45 - 0.94	20.76	20.82
isobutane	21	0.34 - 0.98	3.41	2.44	22	0.34 - 0.98	11.10	11.20
benzène	28	0.52 - 0.996	1.75	1.01	27	0.52 - 0.996	12.58	12.70
toluène	21	0.46 - 0.997	4.26	3.57	22	0.46 - 0.997	14.28	14.36
éthylène	17	0.39 - 0.96	3.20	2.26	17	0.39 - 0.96	7.92	8.01
propylène	22	0.44 - 0.99	2.88	2.44	21	0.44 - 0.99	9.17	9.28
Moyenne	246		3.06	2.48	284		12.12	12.22

Tableau 7.16 - Ecart moyens en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation.

Hydrocarbure	Point	T	ΔH_{vap}		Point	T	ΔS_{vap}	
			PRM	PR			PRM	PR
métane	19	0.50 - 0.97	1.54	1.60	19	0.50 - 0.97	2.44	2.56
éthane	26	0.57 - 0.96	2.81	2.24	26	0.57 - 0.96	2.82	2.29
propane	26	0.52 - 0.86	0.96	0.23	25	0.52 - 0.86	0.97	0.23
butane	29	0.33 - 0.96	1.99	2.17	29	0.33 - 0.96	1.94	2.13
heptane	19	0.37 - 0.74	1.78	0.65	19	0.37 - 0.74	1.78	0.66
octane	17	0.42 - 0.98	3.21	3.25	17	0.42 - 0.98	4.43	3.23
nonane	14	0.44 - 0.87	4.83	5.10	14	0.44 - 0.87	4.86	4.64
décane	18	0.42 - 0.97	2.17	2.18	18	0.42 - 0.97	2.20	1.78
isobutane	22	0.29 - 0.98	1.58	1.85	22	0.29 - 0.98	1.50	2.00
benzène	27	0.52 - 0.98	1.41	1.50	27	0.52 - 0.98	1.76	2.06
toluène	22	0.46 - 0.95	1.99	1.92	22	0.46 - 0.95	1.96	1.92
éthylène	17	0.39 - 0.96	1.84	2.07	17	0.57 - 0.96	2.21	1.98
propylène	21	0.44 - 0.99	1.62	1.26	21	0.44 - 0.99	1.76	1.26
Moyenne	277		2.03	1.88	264		2.23	1.96

Tableau 7.17 - Ecart moyens en pour-cent du volume spécifique vapeur et liquide.

Hydrocarbure	Point	T	Volume spécifique vapeur V_v		Point	T	Volume spécifique liquide V_l	
			PRM	PR			PRM	PR
métane	20	0.50 - 0.997	1.51	1.68	20	0.50 - 0.997	8.73	8.64
éthane	-	-	-	-	26	0.57 - 0.98	5.72	5.67
propane	27	0.52 - 0.87	2.28	1.08	27	0.52 - 0.87	5.01	4.95
butane	29	0.33 - 0.99	2.41	3.78	28	0.33 - 0.99	4.14	4.06
heptane	15	0.55 - 0.96	3.01	2.39	25	0.55 - 0.96	1.96	2.03
octane	17	0.42 - 0.98	3.56	3.84	16	0.42 - 0.98	5.16	5.20
nonane	13	0.50 - 0.91	5.37	5.82	15	0.50 - 0.91	6.03	6.06
décane	16	0.45 - 0.94	4.68	3.98	17	0.45 - 0.94	6.93	7.02
isobutane	21	0.34 - 0.98	2.63	4.53	22	0.34 - 0.98	4.38	4.31
benzène	28	0.52 - 0.996	1.36	1.54	27	0.52 - 0.996	3.20	3.13
toluène	23	0.46 - 0.997	4.59	4.55	22	0.46 - 0.997	1.72	1.69
éthylène	17	0.39 - 0.96	3.58	4.67	17	0.39 - 0.96	5.36	5.29
propylène	21	0.44 - 0.99	2.07	1.54	21	0.44 - 0.99	5.45	5.39
Moyenne	247		2.90	3.11	284		4.74	4.70

Nous constatons que l'équation d'état PRM permet de prédire avec les plus faibles écarts l'enthalpie, l'entropie de vaporisation, ainsi que le volume spécifique liquide. Il faut toutefois noter que, malgré un léger retrait concernant l'équation d'état RKM, toutes les équations d'état utilisées permettent de calculer ces propriétés avec des écarts comparables. Notons au passage que les écarts obtenus lors du calcul du volume spécifique liquide par l'équation RKM sont assez élevés, ce qui était tout à fait prévisible car les équations de type Redlich-Kwong donnent d'importants écarts dans le cas du volume spécifique liquide ce que nous avons bien justifié au chapitre 6.

Nous avons tracé les variations des écarts absolus obtenus lors du calcul du volume spécifique liquide du n-heptane en fonction de la température réduite pour les équations de type RK (fig7.3 et fig7.4).

Comme nous pouvons le constater, les écarts augmentent à partir de $T_r=0.65$ jusqu'au point critique.

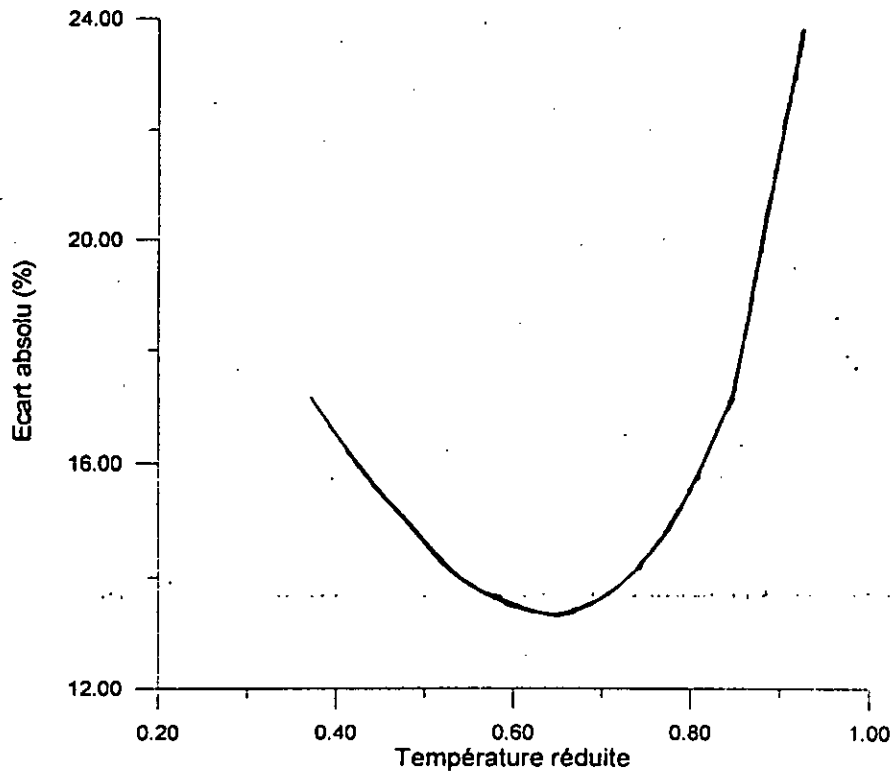


Fig 7-3 Variation de l'écart absolu en pourcent en fonction de la température réduite lors du calcul du volume spécifique liquide du n-heptane par l'équation d'état RKM

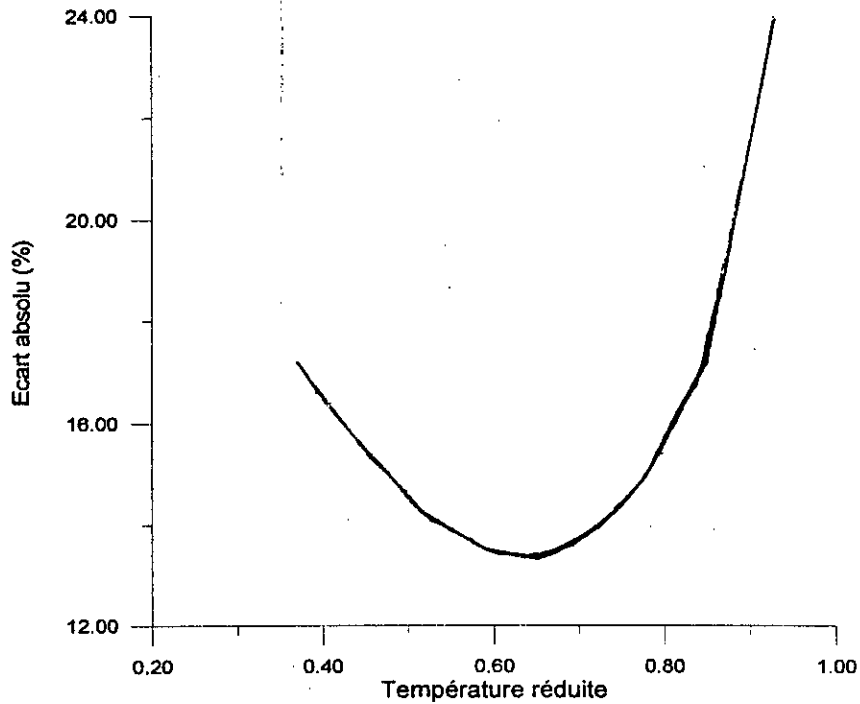


Fig 7.4 Variation de l'écart absolu en pourcent en fonction de la température réduite lors du calcul du volume spécifique liquide du n-heptane par l'équation d'état SRK

7.5- Conclusion .

Nous avons exprimé la fonction alpha pour les deux équations d'état cubiques RK et PR, les fonctions alpha de ces deux équations cubiques ont été exprimées selon une extension de la fonction alpha (2-22) .les nouvelles équations d'état ont été appliquées au calcul de la tension de vapeur, les résultats engendrés sont acceptables et se comparent favorablement aux données de référence. Les écarts absolus moyens sont légèrement plus faibles comparés aux autres équations d'état. De plus, les équations d'état cubiques modifiées ont été construites à partir de données de tension de vapeur de n-alcane, mais ont été appliquées avec succès à des hydrocarbures de structures chimiques différentes .

8-APPLICATION DES NOUVELLES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES AUX MELANGES :

Les nouvelles équations d'état cubiques que nous avons développées précédemment ont été élaborées à partir de la connaissance des données des corps purs. Leur application au calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs a donné dans l'ensemble, des résultats acceptables .

Cependant , il est nécessaire d'étendre leur application au mélange. Dans ce cas , nous avons considéré les équations d'état généralisées et modifiées, à savoir les équations d'état cubiques PRG2 , PRM, RKG2 et RKM.

Les nouvelles équations d'état cubiques que nous avons élaborées ont pour caractéristique principale la continuité au point critique . De ce fait, dans le cas des mélanges, pour lesquels souvent un des composé est à l'état supercritique, ce qui sous entend une température réduite supérieure à 1, les équations que nous avons développées sont applicables contrairement aux équations d'état qui ont été établies par Sator-Chitour [10].

8.1- Etude du mélange Méthane n-Butane :

a) calcul de la pression de bulle et du volume spécifique liquide :

Nous allons prendre comme exemple le mélange binaire Méthane n-Butane. Ce mélange binaire a été étudié par Sage et Coll. [34].

La pression de bulle de ce mélange varie en fonction de la température et de la composition . Le tableau (8.1) donne les différentes pressions de bulles déterminées expérimentalement.

Tableau 8.1 : Pression de bulle du mélange Méthane n-Butane

Sourcé	Sage, Budenholzer et Lacey		Ind.Eng.Chem.			Vol32,n°9,1262-1277,1940.				
Fraction massique de Méthane	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Fraction molaire de Méthane	0.085	0.160	0.227	0.287	0.341	0.390	0.475	0.547	0.608	0.707
Masse molaire du mélange	54.55	51.38	48.57	46.05	43.77	41.71	38.12	35.10	32.53	28.36
Température (K)	Pression de bulle (Bar)									
294.26	17.72	31.75	44.50	56.47	67.29	77.36	96.04	110.59	120.31	130.52
310.93	18.96	35.45	49.37	62.28	74.05	84.67	102.39	115.28	123.83	131.41
327.59	23.10	39.27	54.05	67.53	79.50	90.18	107.90	119.69	126.38	
344.26	26.08	43.32	58.50	72.33	84.67	94.94	111.07	121.14		
360.93	31.01	48.02	58.51	76.60	87.98	97.15	111.69	117.07		
377.59	35.98	52.54	67.09	80.46	90.11	98.04				
394.26	41.37	56.87	70.60	80.88	86.53					

Nous pouvons constater que la pression de bulle du mélange dépend fortement de la composition . Ainsi , plus le mélange est riche en méthane, plus son point de bulle est élevé. Ceci s'explique par le fait qu'aux conditions de l'expérience , le Méthane se trouve à l'état supercritique , et donc plus le mélange est riche en Méthane plus il tend vers l'état supercritique , ce qui entraîne l'augmentation de la pression de bulle du mélange.

L'application des équations d'état aux mélanges, n'est possible que par l'utilisation d'une règle de mélange. Comme nous l'avons souligné auparavant, la règle de mélange classique est

parfaitement applicable aux mélanges d'hydrocarbures. A cet effet, nous avons utilisé la règle de mélange conventionnelle dans le cas du binaire Méthane n-Butane, et nous avons considéré les coefficients d'interaction binaire K_{ij} nuls.

Nous avons appliqué les équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM, PRM pour le calcul de la pression de bulle de ce mélange à différentes températures et pour différentes compositions.

Les résultats des calculs pour chaque équation d'état sont donnés dans le tableau (8.2) sous forme d'écart absolu en pour-cent par rapport aux valeurs expérimentales .

L'écart absolu moyen en pour-cent diminue en général avec l'enrichissement du mélange en Méthane. Dans le cas de l'utilisation de l'équation PRG2 ,cet écart passe de 18.91 % pour une composition de 8,5 % molaire de n-Méthane à moins de 1.02% dans le cas du mélange le plus riche en Méthane 70.7% molaire.

Nous pouvons constater que pour les équations de type PR,les résultats les plus précis sont obtenus grâce à l'équation généralisées (5.21% en moyenne),l'écart moyen calculé par l'équation modifiée représente le double de cette valeur(11.78%) mais reste tout de même inférieur à celui obtenu par l'équation de PR(13.99%).En ce qui concerne les équations de type RK,contrairement au précédent type d'équations,c'est l'équation modifiée qui reproduit avec plus d'exactitude la pression de bulle . L'équation RKG2 n'est quant à elle pas adaptée pour cette propriété dans le cas de ce mélange .

Tableau 8.2 : Ecarts absolus en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange Méthane n-Butane des équations d'état SRK , PR, RKG2 PRG2 RKG2 et PRG2

Fraction massique de Méthane	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Fraction molaire de Méthane	0.085	0.160	0.227	0.287	0.341	0.390	0.475	0.547	0.608	0.707
Masse molaire du mélange	54.55	51.38	48.57	46.05	43.77	41.71	38.12	35.10	32.53	28.36

Soave (1972)

Température (K)	Pression de bulle (Bar)									
294.26	52.53	37.73	30.90	25.58	21.70	17.52	14.08	6.74	3.11	0.76
310.93	20.26	34.58	28.53	24.50	22.29	16.63	7.62	3.75	1.03	0.47
327.59	29.23	29.87	26.80	21.46	15.82	10.95	5.37	1.48	0.18	
344.26	14.47	27.43	22.59	15.27	14.07	8.16	4.24	0.11		
360.93	27.58	21.34	3.75	11.21	6.34	2.68	0.0	0.0		
377.59	21.15	15.72	10.78	4.15	0.0	0.0				
394.26	11.88	6.36	0.0	0.0	0.0					
Ecarts (%)	25.27	24.72	17.62	14.60	11.46	9.32	6.26	2.41	1.44	0.62
Ecart absolu global							13.58			

RKG2

Température (K)	Pression de bulle (Bar)									
294.26	55.10	50.62	56.24	45.14	42.60	32.51	17.95	9.51	8.42	3.80
310.93	189.05	60.14	56.56	41.17	34.89	26.63	14.09	11.19	6.69	2.84
327.59	73.25	56.36	48.03	34.84	24.77	17.05	11.13	6.23	3.73	
344.26	75.98	45.99	38.02	19.93	15.11	12.04	5.81	4.34		
360.93	36.23	27.19	40.69	13.62	8.02	6.05	3.32	0.51		
377.59	19.95	14.33	9.86	4.44	3.97	1.94				
394.26	8.40	4.51	2.88	0.74	2.38					
Ecarts absolus moyens	65.42	37.02	36.04	22.84	18.82	16.04	10.46	6.36	6.28	3.32
Ecart absolu global							26.19			

RKM

Température (K)	Pression de bulle (Bar)									
294.26	8.38	3.27	17.41	10.06	11.67	10.08	4.72	4.08	3.67	3.41
310.93	85.19	9.30	10.83	8.09	10.25	4.82	7.90	4.58	7.84	2.00
327.59	15.12	11.04	11.41	5.63	6.09	3.81	1.65	3.31	2.74	
344.26	26.17	6.79	4.78	1.01	0.70	0.01	0.90	0.20		
360.93	1.33	5.40	17.05	2.00	1.47	1.71	0.17	0.01		
377.59	11.13	4.83	3.72	5.08	1.39	0.18				
394.26	6.22	3.65	1.47	00.00	00.00					
Ecart absolu moyens	21.93	6.33	9.52	4.55	4.51	3.435	3.07	2.44	4.75	2.71
Ecart absolu global							7.07			

PR

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
29	61.47	45.80	38.32	31.41	26.58	21.13	13.64	7.49	2.51	0.291
310.93	0.290	36.80	32.65	27.47	21.29	18.19	8.27	2.91	0.66	0.74
327.59	30.49	32.38	28.42	22.46	16.38	11.27	5.55	1.66	0.63	
344.26	16.31	27.86	19.38	15.10	13.92	8.07	1.79	0.00		
360.93	27.57	20.62	3.11	10.66	5.97	2.44	0.00	0.00		
377.59	18.03	14.68	10.01	3.80	0.00	0.00				
394.26	11.13	5.77	0.00	0.00	0.00					
Ecart absolu moyens	23.60	26.28	18.84	15.84	12.02	10.18	5.85	2.41	1.27	0.52
Ecart absolu global							13.99			

PRG2

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	38.13	22.50	13.99	10.89	6.77	4.16	5.80	1.69	0.94	2.03
310.93	51.72	9.07	5.52	4.38	3.58	2.35	1.03	1.24	2.92	0.00
327.59	5.92	1.61	0.75	0.35	0.15	1.17	0.70	1.31	0.18	
344.26	24.75	6.12	4.14	1.80	1.40	0.21	0.93	1.15		
360.93	3.61	1.33	18.74	0.91	0.81	0.28	0.39	2.03		
377.59	5.69	1.80	1.32	3.99	0.00	0.00				
394.26	2.55	4.14	1.99	0.00	0.00					
Ecart absolu moyens	18.91	6.65	6.65	3.19	1.95	1.36	1.77	1.48	1.35	1.02
Ecart absolu global							5.21			

PRM

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	54.70	38.26	30.16	23.94	19.34	14.99	11.61	5.12	1.53	0.92
310.93	22.03	32.14	25.31	21.15	18.77	13.43	5.62	2.46	0.21	0.34
327.59	25.90	25.35	22.31	17.37	12.42	8.38	3.98	0.98	0.08	
344.26	9.30	22.18	17.81	11.99	11.32	6.34	3.62	0.07		
360.93	23.22	17.00	4.33	8.86	4.98	2.06	0.00	0.01		
377.59	18.46	12.49	8.59	3.33	0.00	0.00				
394.26	9.78	5.10	0.00	0.00	0.00					
Ecart absolu moyens	23.34	21.79	15.50	12.38	9.55	7.53	4.97	1.73	0.61	0.63
Ecart absolu global							11.78			

Nous avons par la suite appliqué les nouvelles équations d'état au calcul du volume spécifique liquide du mélange. Les valeurs expérimentales sont données par Sage et Coll [34] à différentes température (de 294,26K à 394.26K) et différentes compositions (de 8,5 % à 70,7 % mol de n-Méthane).

Dans le tableau 8.3, nous donnons les écarts absolus moyens obtenus par les équations SRK, RKG2, RKM, PR, PRG2 et PRM par rapport aux valeurs expérimentales aux températures considérées.

Nous constatons globalement que les deux équations d'état élaborées de type RK, sont plus précises que l'équation SRK et que l'écart absolu moyen tend à diminuer pour atteindre 9,68 % pour l'équation RKM. Les mêmes remarques peuvent être faites dans le cas des équations

d'état de type PR (tableau 8.3), mais nous enregistrons cette fois ci une meilleure précision pour l'équation PRG2 avec un pourcentage de 6,51 %.

Tableau 8.3 : Ecart absolu en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange Méthane n-Butane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM

Fraction massique de Méthane	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Fraction molaire de Méthane	0.085	0.160	0.227	0.287	0.341	0.390	0.475	0.547	0.608	0.707
Masse molaire du mélange	54.55	51.38	48.57	46.05	43.77	41.71	38.12	35.10	32.53	28.36

Soave (1972)										
Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	130.0	75.73	58.76	47.65	40.49	33.20	26.83	15.71	10.41	3.92
310.93	8.70	67.75	53.96	45.91	41.86	31.95	17.53	10.70	6.42	2.41
327.59	56.24	58.08	51.51	41.22	31.61	23.93	14.61	8.46	5.41	
344.26	30.96	54.32	44.59	31.85	29.40	20.32	13.30	7.06		
360.93	56.81	44.48	19.30	26.94	19.57	14.42	8.65	6.10		
377.59	48.40	36.70	28.20	17.44	11.91	10.72				
394.26	32.42	22.54	11.77	8.63	6.53					
Ecart absolu moyens	51.93	51.37	38.30	31.38	25.91	22.42	13.50	8.05	7.41	3.165
Ecart absolu global 26.69										

RKG2										
Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	29.60	27.22	29.57	23.95	22.40	16.45	6.550	0.120	0.80	4.500
310.93	62.05	31.30	29.40	21.44	17.54	12.11	3.160	1.790	2.01	5.360
327.59	36.11	28.82	24.56	16.90	9.970	4.020	0.220	4.370	6.46	
344.26	36.24	22.82	18.02	5.350	1.300	1.380	6.760	8.200		
360.93	16.36	9.710	16.70	1.850	7.350	9.700	11.71	13.88		
377.59	2.990	2.700	7.510	12.66	13.88	16.26				
394.26	2.490	14.18	15.17	16.33	19.84					
Ecart absolu moyens	27.55	19.55	20.14	14.07	13.18	9.82	4.73	4.74	3.09	4.98
Ecart absolu global 14.05										

RKM										
Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	19.04	5.97	6.49	0.01	1.28	0.11	4.59	4.45	4.27	3.07
310.93	40.83	0.46	0.56	2.18	0.37	5.50	1.44	3.09	0.75	3.56
327.59	3.98	0.04	0.17	5.46	5.08	7.19	8.04	5.28	4.86	
344.26	11.19	5.12	7.32	11.39	13.08	11.92	5.57	9.95		
360.93	15.23	20.66	1.07	16.35	15.41	15.51	11.84	9.91		
377.59	30.37	22.06	20.38	20.82	16.19	14.13				
394.26	25.22	20.86	15.99	11.84	10.52					
Ecart absolu moyens	20.83	10.74	7.43	9.72	8.85	9.06	7.10	6.54	3.29	3.32
Ecart absolu global 9.68										

PR

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	150.28	78.59	57.462	42.00	32.95	23.78	12.52	4.45	1.27	4.91
310.93	3.47	53.59	44.73	34.79	24.53	19.83	5.98	1.17	3.88	4.54
327.59	40.51	45.11	37.47	27.23	18.19	11.30	3.43	1.38	3.08	
344.26	18.27	37.62	23.50	17.50	15.81	8.20	0.32	1.95		
360.93	38.78	27.33	5.92	13.36	7.57	3.66	0.29	1.54		
377.59	25.20	20.81	14.49	6.15	2.16	1.73				
394.26	17.47	10.06	1.950	0.10	1.16					
Ecart absolu moyen	42.00	39.02	26.50	20.16	14.62	11.40	3.76	2.10	2.74	4.73
Ecart absolu global 19.85										

PRG2

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	55.89	24.97	13.05	9.480	4.95	2.18	3.64	1.06	3.784	5.10
310.93	36.15	6.900	3.41	2.570	2.10	0.96	0.93	4.07	5.72	2.84
327.59	7.69	3.180	1.93	0.420	0.55	0.91	1.59	2.34	1.35	
344.26	20.49	6.040	3.73	2.590	2.41	1.30	1.79	2.30		
360.93	2.64	0.49	12.47	3.890	4.17	4.12	3.75	5.09		
377.59	9.48	6.32	6.52	9.25	6.72	6.02				
394.26	8.38	10.78	7.62	4.37	4.28					
Ecart absolu moyen	20.10	8.38	6.96	4.65	3.60	2.58	1.94	2.97	3.62	3.97
Ecart absolu global 6.51										

PRM

Température (K)	Ecart absolu en pour-cent									
294.26	112.68	56.61	38.95	27.94	20.94	14.80	9.930	1.89	2.13	5.21
310.93	20.72	42.94	30.46	23.95	20.67	13.27	3.12	1.43	4.43	5.05
327.59	31.73	31.42	26.69	19.46	12.95	7.93	1.98	1.69	3.12	
344.26	9.13	27.64	21.26	13.52	12.64	6.50	2.65	1.32		
360.93	30.98	21.92	1.420	11.43	6.84	3.72	0.35	0.73		
377.59	26.02	18.07	13.11	6.13	2.75	2.42				
394.26	15.99	9.74	2.52	0.61	0.30					
Ecart absolu moyen	35.32	29.76	19.20	14.72	11.01	8.11	3.61	1.41	3.23	5.13
Ecart absolu global 15.42										

b) Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi : [23]

La plupart des modifications qui ont été apportées à l'équation originelle de Redlich - Kwong tendaient à améliorer la prédiction de la densité liquide.

Peneloux et Rauzi ont tenté de corréliser l'erreur, lors du calcul de la densité liquide par l'équation de SRK à $T_r = 0.7$, ils recommandèrent alors de soustraire au volume obtenu lors du calcul de la densité liquide par l'équation de SRK un volume C donné par l'équation :

$$C = 0,40768 (0,29441 - Z_{RA}) RT_c / P_c, \text{ qui représente en fait un volume translaté.}$$

Z_{RA} représente le facteur de compressibilité de Rachett

Il peut être calculé par l'équation : $Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775 \omega$

Mais ces valeurs sont calculées pour certains corps et disponibles dans la littérature.

Nous avons appliqué, dans cette partie les nouvelles équations d'état de type RK pour le calcul du volume liquide du mélange à plusieurs compositions.

Dans le tableau 8- 4 , nous donnons les écarts absolus moyens obtenus par les équations SRK, RKG2, RKM par rapport aux valeurs expérimentales.

Nous constatons globalement que l'application des équations de type RK pour le calcul du volume liquide avec ou sans la translation de Peneloux et Rauzi permet d'obtenir des résultats pratiquement similaires . Nous pouvons dire que cette correction n'est pas très significative dans le cas de ce mélange.

Tableau 8.4 : Ecarts absolus en pour-cent par rapport au volume liquide translaté du mélange Méthane n-Butane des équations d'état SRK , RKG2 et RKM .

Fraction massique de Méthane	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4
Fraction molaire de Méthane	0.085	0.160	0.227	0.287	0.341	0.390	0.475	0.547	0.608	0.707
Masse molaire du mélange	54.55	51.38	48.57	46.05	43.77	41.71	38.12	35.10	32.53	28.36

Soave (1972)

Température (K)	Ecarts absolu en pour-cent									
294.26	129.45	75.35	58.42	47.34	40.20	32.94	26.62	15.54	10.27	3.82
310.93	6.11	67.38	53.63	45.61	41.59	31.71	17.34	10.54	6.29	2.34
327.59	55.85	57.73	51.91	40.94	31.35	23.70	14.42	8.31	5.30	
344.26	30.59	53.98	44.29	31.59	29.16	20.11	13.13	9.93		
360.93	56.46	44.17	19.02	26.70	19.35	14.23	8.50	5.99		
377.59	48.07	36.41	27.94	17.27	11.71	10.55				
394.26	32.13	22.29	11.57	8.45	6.38					
Ecarts absolus moyens	51.67	51.04	38.01	31.13	25.68	22.21	16.00	9.46	7.29	3.08
Ecart absolu global 29.84										

RKG2

Température (K)	Ecarts absolu en pour-cent									
294.26	30.02	27.60	29.91	24.26	22.68	16.70	6.76	0.05	0.66	4.41
310.93	62.46	31.67	29.73	21.74	17.81	12.36	3.35	1.95	1.89	5.27
327.59	36.50	29.18	24.87	17.18	10.22	4.25	0.04	4.22	6.35	
344.26	36.63	23.16	18.32	5.61	1.53	1.17	6.59	8.07		
360.93	16.71	10.02	17.05	1.600	7.130	9.510	11.56	13.87		
377.59	3.32	2.48	7.25	12.45	13.69	16.09				
394.26	9.19	13.93	14.95	16.15	19.69					
Ecarts absolus moyens	27.83	19.72	20.30	14.14	13.25	10.01	5.66	5.63	2.97	4.84
Ecart absolu global 14.32										

RKM

Température (K)	Ecarts absolu en pour-cent									
294.26	18.61	5.59	6.84	0.33	1.56	0.14	4.38	4.28	4.13	2.98
310.93	41.24	0.09	0.90	1.88	0.10	5.25	1.25	2.93	0.87	3.48
327.59	4.35	0.39	0.48	5.18	4.83	6.96	7.86	5.14	4.74	
344.26	11.56	4.79	7.02	11.12	12.84	11.71	9.41	9.82		
360.93	14.88	20.356	1.34	16.11	15.20	15.32	11.69	9.80		
377.59	30.04	21.77	20.13	20.60	16.00	13.96				
394.26	24.92	20.61	15.77	11.66	10.37					
Ecarts absolus moyens	0.80	10.50	7.50	9.55	8.70	8.89	6.92	6.39	3.25	3.23
Ecart absolu global 9.56										

8-2 Etude du mélange Méthane - n - Décane :

a) calcul de la pression de bulle et du volume spécifique liquide :

Le mélange binaire Méthane - n - Décane a été étudié par Sage et Coll.[35].

La pression de bulle de ce mélange varie en fonction de la température et de la composition. Le tableau 8.5 donne les différentes pressions de bulle déterminées expérimentalement.

Tableau 8.5 : Pression de bulle du mélange Méthane n-Décane

Source	Sage, Budenholzer et Lacey		Ind.Eng.Chem.		Vol32,n°5,743- 747 ,1940.	
X (Méthane)	0.095	0.142	0.321	0.532	0.552	0.600
Température (K)	Pression de bulle (bar)					
294.26	27.99	30.54	85.84	172.09	181.68	208.57
310.93	29.51	32.34	93.08	179.61	189.88	217.60
344.26	32.75	35.71	102.73	192.57	202.71	229.18
377.59	35.92	38.96	109.56	198.98	209.60	234.42
394.26	37.85	40.54	112.38	199.88	209.81	234.42

Comme dans le cas du mélange étudié précédemment, nous avons appliqué la règle de mélange conventionnelle, et avons considéré les coefficients d'interaction binaire du mélange nuls.

Nous avons calculé la pression de bulle des différentes compositions données dans le tableau 8.5. Les résultats des calculs pour chaque équation d'état sont donnés dans le tableau 8.6 sous forme d'écart en pour-cent par rapport aux valeurs expérimentales (tableau 8.5). Nous constatons que les équations d'état RKG2, PRG2, RKM et PRM donnent de meilleurs écarts comparativement aux équations d'état PR et SRK. L'équation qui reproduit le mieux la pression de bulle est l'équation d'état RKM (9.84%), suivie par l'équation PRG2(11.14%).

Tableau 8.6 : Ecarts absolus en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange Méthane n-Décane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM

X (Méthane)	0.095	0.142	0.321	0.532	0.552	0.600
Température (K)	Soave (1972)					
Température (K)	Ecarts absolus moyens en pour-cent					
294.26	37.89	12.39	20.01	20.00	19.73	19.99
310.93	34.77	8.42	18.62	16.37	16.34	16.84
344.26	31.86	4.04	15.45	12.38	12.21	12.18
377.59	31.99	3.98	14.32	9.93	10.01	9.50
394.26	33.54	5.17	14.62	9.07	0.91	8.52
Ecart moyen	34.01	6.8	16.60	13.55	11.84	13.41
Ecart absolu global 16.04						

RKG2

Température (K)	Ecarts absolus moyens en pour-cent					
294.26	29.49	0.34	8.23	7.14	6.73	6.83
310.93	24.24	6.57	4.46	0.71	0.58	0.97
344.26	16.52	17.86	4.90	10.10	10.44	10.80
377.59	10.38	26.99	14.94	23.22	23.36	24.69
394.26	8.03	31.86	20.95	32.31	32.91	34.46
Ecart moyen	17.73	16.72	10.71	14.70	14.80	15.55
Ecart absolu global 15.04						

RKM

Température (K)		Ecart absolu				
		Ecart absolu moyen en pour-cent				
294.26	33.38	5.92	13.70	13.11	12.77	12.94
310.93	29.23	0.54	11.19	8.15	8.07	8.50
344.26	24.48	6.49	5.70	1.65	1.40	1.23
377.59	23.15	8.66	2.48	3.29	3.27	4.05
394.26	24.25	8.27	1.89	5.39	5.66	6.35
Ecart moyen	26.90	5.98	6.99	6.32	6.23	6.61
Ecart absolu global 9.84						

Peng Robinson (1976)

Température (K)		Ecart absolu				
		Ecart absolu moyen en pour-cent				
294.26	39.46	14.51	21.64	21.37	21.10	21.36
310.93	36.05	10.15	18.88	17.50	17.48	18.02
344.26	32.48	4.86	16.05	13.13	13.00	13.11
377.59	31.92	3.89	14.34	10.45	10.62	10.35
394.26	33.15	4.66	14.39	9.53	9.48	9.39
Ecart moyen	34.61	7.61	17.26	14.40	14.34	14.45
Ecart absolu global 17.11						

PRG2

Température (K)		Ecart absolu				
		Ecart absolu moyen en pour-cent				
294.26	35.55	8.89	16.05	15.12	14.77	14.92
310.93	31.08	3.05	13.11	9.94	9.87	10.35
344.26	24.96	5.96	6.03	2.22	2.04	2.06
377.59	21.38	11.17	0.35	4.84	4.71	5.17
394.26	21.28	12.48	1.65	8.25	8.38	8.68
Ecart moyen	26.84	8.31	7.48	8.07	7.95	8.24
Ecart absolu global 11.14						

PRM

Température (K)		Ecart absolu				
		Ecart absolu moyen en pour-cent				
294.26	37.75	12.04	19.15	18.50	18.18	18.37
310.93	34.21	7.51	17.32	14.55	14.50	14.99
344.26	30.49	2.00	13.36	10.13	9.99	10.04
377.59	29.90	0.99	11.62	7.44	7.60	7.28
394.26	31.17	1.79	11.69	6.52	6.46	6.33
Ecart moyen	32.70	4.87	14.63	11.43	11.35	11.40
Ecart absolu global 14.40						

Nous avons appliqué en second lieu, les nouvelles équations d'état au calcul du volume liquide. Les valeurs expérimentales sont données par Sage et Coll. [35]. Nous avons calculé le volume liquide par les six équations d'état cubiques à différentes températures et différentes compositions.

Dans le tableau 8.6, nous donnons les écarts moyens obtenus par les équations SRK, RKG2, RKM, PRG2 et PRM respectivement par rapport aux valeurs expérimentales.

Nous constatons globalement que les deux équations d'état de type Redlich-Kwong (SRK et RKG2) donnent des résultats proches, avec cependant un léger avantage pour l'équation d'état RKG2. Dans le cas des équations d'état de type Peng Robinson, nous constatons que les écarts moyens absolus sont bien plus faibles (de l'ordre de 6%) ce qui est dû au fait que le volume spécifique liquide est une propriété qui dépend non pas de l'expression d' α , mais de la forme de l'équation d'état utilisée.

Contrairement aux mélanges étudiés auparavant, les équations d'état RKG2 et PRG2 sont plus précises, ce qui nous amène à conclure que l'aptitude d'une équation d'état à représenter les propriétés des mélanges est différente d'un mélange à un autre, par conséquent, chaque mélange possèdera une équation d'état privilégiée.

Tableau 8.7 : Ecart absolu en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange Méthane n-Décane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM

X (Méthane)	0.095	0.142	0.321	0.532	0.552	0.600
Soave (1972)						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	20.86	21.01	21.20	20.14	20.00	20.33
310.93	20.36	20.39	20.53	19.81	19.51	19.53
344.26	21.18	19.27	19.91	19.28	18.82	18.60
377.59	18.16	19.19	23.75	18.77	18.57	17.81
394.26	18.04	19.16	19.69	20.00	18.07	17.36
Ecart moyen	19.72	19.80	21.02	19.65	18.99	18.73
Ecart absolu global 19.64						
RKG2						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	20.83	20.96	21.05	19.72	19.54	19.75
310.93	20.34	20.34	20.33	19.23	18.87	18.73
344.26	21.14	19.17	19.49	18.12	17.56	17.05
377.59	18.02	18.92	22.79	16.41	16.02	14.75
394.26	17.79	18.72	18.29	15.36	14.42	13.01
Ecart moyen	19.62	19.62	20.39	17.77	17.28	16.66
Ecart absolu global 18.56						
RKM						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	20.83	20.96	21.10	19.90	19.74	20.00
310.93	20.32	20.33	20.39	19.46	19.13	19.06
344.26	21.10	19.16	19.64	18.65	18.14	17.78
377.59	18.03	19.01	23.28	17.73	17.44	16.47
394.26	17.88	18.93	19.11	17.44	16.66	15.69
Ecart moyen	19.63	19.68	20.70	18.64	18.23	17.80
Ecart absolu global 19.11						
Peng Robinson (1976)						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	7.65	7.77	7.97	7.18	7.08	7.47
310.93	7.13	7.16	7.34	6.93	6.70	6.83
344.26	7.70	6.01	6.74	6.58	6.23	6.28
377.59	4.86	5.82	10.14	6.33	6.25	5.84
394.26	4.68	5.73	6.54	6.47	5.97	5.64
Ecart moyen	6.40	6.50	7.75	6.70	6.45	6.40
Ecart absolu global 6.65						

PRG2

Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	7.48	7.59	7.73	6.79	6.67	6.99
310.93	6.98	7.00	7.10	6.51	6.26	6.32
344.26	7.58	5.89	6.48	6.01	5.62	5.48
377.59	4.76	5.68	9.74	5.39	5.22	4.60
394.26	4.57	5.56	6.03	5.22	4.62	4.01
Ecart moyen	6.27	6.34	7.52	5.98	5.68	5.48
Ecart absolu global 6.21						

PRM

Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	7.49	7.61	7.76	6.87	6.77	7.11
310.93	6.97	6.99	7.13	6.61	6.37	6.46
344.26	7.55	5.87	6.52	6.25	5.89	5.83
377.59	4.73	5.68	9.92	5.99	5.88	5.42
394.26	4.59	5.59	6.32	6.11	5.59	5.21
Ecart moyen	6.26	6.35	7.53	6.37	6.10	6.01
Ecart absolu global 6.44						

b) Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi :

Comme nous l'avons entrepris pour le premier mélange, nous avons appliqué les équations d'état cubiques pour le calcul du volume liquide traduit. Les résultats figurent dans le tableau 8.8. Nous constatons que l'écart moyen absolu est plus précis pour l'équation d'état RKM.

Tableau 8.8 : Ecart absolu en pour-cent par rapport au volume liquide traduit du mélange Méthane n-Décane des équations d'état SRK, RKG2, et RKM

X (Méthane)	0.095	0.142	0.321	0.532	0.552	0.600
Soave (1972)						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	18.04	18.34	19.15	18.81	18.74	19.22
310.93	17.59	17.78	18.52	18.51	18.27	18.45
344.26	18.47	16.76	17.97	18.03	17.64	17.57
377.59	15.61	16.77	21.83	17.58	17.44	16.84
394.26	15.54	16.78	17.88	17.60	16.88	16.42
Ecart moyen	17.05	17.29	19.07	18.11	17.81	17.70
Ecart absolu global 17.84						
RKG2						
Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	18.01	18.29	19.00	18.39	18.27	18.63
310.93	17.56	17.73	18.32	17.93	17.63	17.65
344.26	18.42	16.66	17.56	16.87	16.38	16.02
377.59	15.46	16.49	20.87	15.23	14.89	13.78
394.26	15.28	16.34	16.47	14.21	13.34	12.06
Ecart moyen	16.95	17.10	18.44	16.53	16.10	15.63
Ecart absolu global 16.76						

RKM

Température (K)	Ecart absolu moyen en pour-cent					
294.26	18.01	18.30	19.05	18.56	18.47	18.88
310.93	17.54	17.72	18.38	18.16	17.89	17.98
344.26	18.38	16.65	17.71	17.40	16.96	16.74
377.59	15.47	16.58	21.36	16.54	16.32	15.50
394.26	15.37	16.55	17.30	16.29	15.58	14.75
Ecart moyen	16.95	17.16	17.76	17.39	17.04	16.77
Ecart absolu global 17.18						

8.3 - Etude du mélange Propane - Pentane :**a) calcul de la pression de bulle et du volume spécifique liquide :**

Nous allons prendre comme dernier exemple, le mélange binaire Propane - Pentane .

Ce mélange a été étudié par Sage et Coll. [36] . La pression de bulle de ce mélange binaire varie en fonction de sa température et de sa composition. En utilisant toujours la même règle de mélange et en considérant le coefficient d'interaction binaire nul, nous avons calculé la pression de bulle des différentes compositions de ce mélange. Les résultats des calculs pour chaque équation sont donnés dans le tableau 8.9 sous forme d'écarts absolus en pour-cent .

Nous pouvons constater que la pression de bulle du mélange dépend fortement de la composition . Pour cela, nous notons que pour la composition 0,2079 l'écart est plus faible comparativement a ceux obtenus pour les autres compositions.

Nous enregistrons des écarts faibles pour la pression de bulle comparativement à ceux obtenus pour les mélanges étudiés auparavant, ce qui peut être expliqué par le fait que les interactions sont faibles entre les deux constituants de ce mélange mais surtout par le fait que les deux précédents mélanges contenaient du Méthane qui a une température critique relativement basse et qui se trouvait donc sous les conditions de calcul à l'état supercritique.

Nous constatons que les équations d'état SRK et PR reproduisent mieux la pression de bulle avec des écarts de 2,52 et 3,35 pour RK et PR respectivement.

Tableau 8.9 - Ecart absolu en pour-cent par rapport à la pression de bulle du mélange Propane Pentane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM

Soave (1972)					
X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	3.96	3.54	0.60	1.35	2.14
343.98	4.14	2.94	0.18	1.67	0.27
360.54	5.66	3.65	2.47	2.16	3.05
Ecart absolu	4.58	3.38	1.08	1.73	1.82
Ecart absolu global :2.52					

RKG2

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	4.71	4.39	0.35	2.29	3.09
343.98	4.76	3.58	0.86	2.35	0.97
360.54	6.04	3.98	2.77	2.46	3.34
Ecarts absolus	5.17	3.98	1.33	2.37	2.47
Ecart absolu global : 3.06					

RKM

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	4.52	4.08	0.05	1.89	2.68
343.98	4.58	3.31	0.53	2.01	0.62
360.54	5.94	3.85	2.63	2.31	3.19
Ecarts absolus	5.01	3.75	1.07	2.07	2.16
Ecart absolu global : 2.81					

Peng Robinson (1976)

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.02	4.65	0.49	2.41	3.17
343.98	5.22	3.98	1.10	2.55	1.13
360.54	6.63	4.50	3.09	2.74	3.56
Ecarts absolus	5.62	4.38	1.56	2.57	2.62
Ecart absolu global : 3.35					

PRG2

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.68	4.72	0.55	2.47	3.23
343.98	5.25	4.02	1.15	2.60	1.18
360.54	6.63	4.52	3.11	2.76	3.59
Ecarts absolus	5.74	4.42	1.60	2.61	2.67
Ecart absolu global : 4.66					

PRM

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.26	4.79	0.57	2.48	3.23
343.98	5.36	4.04	1.11	2.56	1.13
360.54	6.71	4.54	3.09	2.74	3.56
Ecarts absolus	5.01	3.75	1.07	2.07	2.16
Ecart absolu global : 3.41					

Nous avons présenté dans le tableau 8.10, les écarts moyens absolus en pourcentage enregistrés pour chaque équation d'état lors du calcul du volume liquide par rapport aux données expérimentales. Nous pouvons déduire globalement que les équations d'état de type RK donnent des résultats très proches, avec cependant un léger avantage pour l'équation

d'état RKG2. Notons que les équations d'état de type PR donnent toujours de plus faibles écarts que les équations d'état de type RK lors du calcul du volume spécifique liquide.

Dans le cas de ce mélange, ce sont les équations d'état généralisées qui reproduisent mieux le volume liquide.

Tableau 8.10 - Ecarts absolus en pour-cent par rapport au volume spécifique liquide du mélange Propane Pentane des équations d'état SRK, PR, RKG2, PRG2, RKM et PRM

Soave (1972)					
X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.86	4.53	15.11	9.91	11.90
343.98	6.17	5.91	16.64	12.01	16.33
360.54	5.17	5.86	16.22	14.27	14.57
Ecarts absolus	5.73	5.43	15.99	12.06	14.27
Ecart absolu global : 10.70					
RKG2					
X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	4.96	3.51	13.82	8.66	10.58
343.98	5.40	5.09	15.60	10.99	15.22
360.54	4.62	5.35	15.64	13.69	13.97
Ecarts absolus	4.90	4.65	15.02	11.11	13.26
Ecart absolu global : 9.81					
RKM					
X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.10	3.82	14.31	9.15	11.11
343.98	5.56	5.37	16.05	11.44	15.72
360.54	4.73	5.49	15.87	13.93	14.23
Ecarts absolus	5.13	4.89	15.41	11.51	13.69
Ecart absolu global : 10.12					
Peng Robinson (1976)					
X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	7.62	8.84	0.46	4.06	2.29
343.98	7.38	7.53	2.13	1.88	1.90
360.54	8.16	7.31	2.44	0.83	1.30
Ecarts absolus	7.72	7.89	1.68	2.26	1.86
Ecart absolu global : 4.28					

PRG2

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	7.69	8.91	0.38	4.14	2.37
343.98	7.42	7.58	2.06	1.94	1.92
360.54	8.15	7.31	2.41	0.80	1.27
Ecart absolu	7.75	7.93	1.62	2.29	1.85
Ecart absolu global : 4.28					

PRM

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	7.95	9.05	0.31	4.19	2.41
343.98	7.69	7.66	2.05	1.94	1.94
360.54	8.29	7.39	2.38	0.78	1.27
Ecart absolu	7.98	8.03	1.58	2.30	1.87
Ecart absolu global : 4.35					

b) Calcul du volume liquide par la translation de Peneloux et Rauzi :

Lors du calcul du volume liquide traduit par les équations d'état de type Redlich-Kwong, nous avons pu constater que l'équation d'état cubique généralisée est la plus précise comme nous le montre le tableau 8.11.

Tableau 8.11- Ecart absolu en pour-cent par rapport au volume liquide traduit du mélange Propane Pentane des équations d'état SRK, RKG2, et RKM

Soave (1972)

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	5.32	4.10	14.77	9.60	11.60
343.98	5.64	5.50	16.33	11.72	16.05
360.54	4.68	5.47	15.93	14.00	14.32
Ecart absolu	5.21	5.02	15.68	11.77	13.99
Ecart absolu global : 10.33					

RKG2

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	4.41	3.08	13.49	8.34	10.28
343.98	4.88	4.68	15.29	10.70	14.94
360.54	4.12	4.96	15.35	13.42	13.72
Ecart absolu	4.47	4.24	14.71	10.82	12.98
Ecart absolu global : 9.44					

RKM

X (Pentane)	0.6502	0.443	0.2079	0.1810	0.1387
Température (k)	Ecart absolu moyen en pour - cent				
327.37	4.55	3.38	13.98	8.83	10.81
343.98	5.04	4.95	15.73	11.14	15.44
360.54	4.23	5.11	15.58	13.65	13.97
Ecart absolu	4.61	4.48	15.10	11.21	13.41
		Ecart absolu global : 9.76			

Dans les tableaux 8.12 et 8.13 sont regroupés les écarts absolus moyens lors du calcul de la pression de bulle, du volume spécifique liquide et du volume translaté par les différentes équations d'état.

Exemple de calcul de la pression de bulle et des volumes spécifiques liquides :

Mélange méthane-n-butane, contenant 8.5% mole de méthane à $T = 377.59$ K. par l'équation d'état RKG2.

$$P_{\text{exp}} = 35.98 \text{ bar.}$$

$$V_{\text{exp}}^L = 0.02279 \text{ m}^3/\text{kg.}$$

La pression initiale est prise comme étant égale à la pression expérimentale $P = 35.98$ bar.

Nous avons fixé la pression de bulle, nous allons faire converger la composition de la phase vapeur.

Les coefficients d'équilibre liquide-vapeur sont calculés par l'équation :

$$K_i = (P_{ci}/P) \exp(5.37(1+\omega_i)(1-(T_{ci}/T)))$$

La composition de la phase vapeur initiale est calculée par la relation ($y = Kx$) :

$$y_1 = 1.600$$

$$y_2 = 0.429.$$

A la pression considérée, les facteurs de compressibilité de la phase liquide et de la phase vapeur sont calculés :

$$Z^L = 0.1655$$

$$Z^V = 0.9504$$

Nous calculons les coefficients de fugacité des deux composés en phase liquide et vapeur par la relation (3.18)

$$\phi_1^L = 5.977, \phi_2^L = 0.4008, \phi_1^V = 1.0093, \phi_2^V = 0.7549.$$

A partir de ces valeurs nous calculons les coefficients d'équilibre liquide-vapeur définis comme étant les rapports des fugacités pour chaque composé.

$$K_1 = 5.92$$

$$K_2 = 0.53$$

Ces dernières valeurs vont nous permettre de calculer une nouvelle estimation de la composition en phase vapeur :

$$y_1 = 0.5034$$

$$y_2 = 0.4858.$$

La somme des compositions est égale à :

$$\sum y_i = 0.9892.$$

Le calcul de la composition est répété jusqu'à ce que la composition ne change. Le processus converge à la composition suivante :

$$y_1 = 0.43365$$

$$y_2 = 0.59298.$$

La somme des compositions est égale à : $\sum y_i = 1.0266$.

Une nouvelle estimation de la pression est faite en multipliant la pression par la $\sum y_i$, la nouvelle pression est :

$$P = 35.98 * 1.0266 = 36.54 \text{ bar.}$$

Le processus de convergence de la composition est répété.

La pression converge au bout de 7 itérations. La pression de bulle estimée par l'équation d'état RKG2 est égale à 43.157 bar, soit un écart absolu de 19.95%.

Le volume spécifique liquide est alors calculé par la relation $V^L = Z^L * R * T / (P * MM)$

$$V^L = 2.21087 * 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

soit un écart absolu de 2.99%.

La translation de volume C est calculée par la relation de Peneloux et Rauzi par pondération, elle est égale à $7.498 * 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$, que l'on retranche au volume spécifique liquide pour obtenir un volume translaté de $2.20337 * 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, soit un écart absolu de 3.32%.

Tableau 8.12 - Ecart absolu moyen enregistré lors du calcul de la pression de bulle et du volume liquide pour les différents mélanges par les équations d'état RKG2, RKM,SRK,PRG2,PRM et PR

Mélanges	Propriétés	RKG2	RKM	SRK	PRG2	PRM	PR
Mélange C ₁ -C ₄	Pression de bulle	26.19	7.07	13.58	5.21	11.78	13.99
	V _L	14.05	9.68	26.69	6.51	15.42	19.85
Mélange C ₁ -C ₁₀	Pression de bulle	15.04	9.84	16.04	11.14	14.40	17.11
	V _L	18.56	19.11	19.64	6.44	6.21	6.65
Mélange C ₃ -C ₅	Pression de bulle	2.06	2.81	2.52	4.66	3.41	3.35
	V _L	9.81	10.12	10.66	4.28	4.35	4.28

Tableau 8.13 - Ecart absolu moyen enregistré lors du calcul du volume liquide translaté pour les différents mélanges par les équations d'état RKG2, RKM et SRK

Mélanges	Propriétés	RKG2	RKM	SRK
Mélange C ₁ -C ₄	Volume liquide translaté	14.32	9.56	29.84
Mélange C ₁ -C ₁₀	Volume liquide translaté	16.76	17.18	17.84
Mélange C ₃ -C ₅	Volume liquide translaté	9.44	9.76	10.33

8.4 - Conclusion .

Dans cette partie du travail, nous avons appliqué les équations d'état aux mélanges. Nous en avons étudié trois : Méthane - Butane , Méthane - n-Décane et Propane- Pentane .

8.4.1. Dans le cas du mélange Méthane- Butane , nous avons calculé la pression de bulle , et le volume spécifique liquide avec puis sans la translation de Peneloux et Rauzi. Nous avons constaté que l'application d'une seule et même équation d'état ne donne pas les meilleurs résultats pour l'ensemble des propriétés d'un mélange donné. Les équations que nous avons proposées présentent de meilleurs écarts pour les propriétés calculées.

8.4.2. Pour le mélange Méthane - n-Décane , nous arrivons également aux mêmes résultats : là aussi , nous notons que si les équations proposées améliorent l'ensemble des propriétés étudiées , aucune d'entre elles ne se distingue par le fait qu'elle donne les meilleurs écarts pour chacune de ces propriétés .

8.4.3. Pour le dernier mélange , Propane - Pentane , les écarts obtenus par application de toutes les équations d'état sont du même ordre de grandeur . Ces écarts sont nettement inférieurs à ceux des deux mélange précédants pour ce qui est de la pression de bulle . Cela est certainement dû à la présence du méthane dans les deux premiers mélanges : le méthane étant un composé très léger , se retrouve dans les conditions de température étudiées à l'état super critique . D'autre part , les interactions entre le propane et le pentane ne sont pas aussi importantes que pour les deux précédants mélanges .

De ce qui précède , nous pouvons conclure que les équations d'état proposées qui nous ont déjà donné satisfaction dans les prédictions des propriétés des corps purs , ont confirmé leurs aptitudes à reproduire ces propriétés lorsqu'elles ont été appliquées aux mélanges .

De ce fait , nous nous proposons d'évaluer leur application à des mélanges plus complexes : les fractions pétrolières .

9- Application des équations d'états aux fractions pétrolières :

Les nouvelles équations d'état généralisées et modifiées ont été appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs, les résultats obtenus furent satisfaisants. Puis elles ont été appliquées aux mélanges d'hydrocarbures en donnant des résultats généralement acceptables. Il est à présent nécessaire de les appliquer aux fractions pétrolières afin d'être sûrs de leur validité pour ces dernières.

A ces fins, nous avons effectué dans cette partie des calculs de flash isotherme pour deux fractions pétrolières.

Les données expérimentales concernant les deux coupes naphthas étudiées ont été recueillies (Van Winkle et Coll., [37]). Ces fractions ont été commercialisées par Pan American Refining Co et Humble Oil and Refining Co. Les caractéristiques de ces deux coupes sont données dans le tableau (9-1)

Tableau 9-1 : caractéristique des deux coupes naphthas étudiées :

	Fraction pétrolière 1	Fraction pétrolière 2
ASTM vol	Température (°F)	Température (°F)
0	331	340
10	371	371
20	391	391
30	408	400
40	423	414
50	437	430
60	453	441
70	472	457
80	492	472
90	531	495
100	581	522
°API	43	43
Masse molaire	138	135
KUOP	11.90	11.86

9-1- Caractérisation des coupes :

La caractérisation des deux fractions pétrolières a été effectuée par Albane et Kies [9] selon la procédure suivante:

Afin de pouvoir appliquer une méthode de caractérisation, il est nécessaire de disposer d'une TBP molaire. La conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire a été effectuée.

Les résultats de cette conversion pour les deux naphthas sont donnés dans les tableaux (9-2) et (9-3)

Tableau 9-2 : conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP1 :

% V	ASTM (°F)	TBP vol (°F)	TBP mol (K)	%mol
0	331	277	409.3	0
10	371	345	447.1	12.3
30	408	406	480.9	35.0
50	437	451	505.9	55.8
70	472	500	533.2	74.6
90	531	569	571.5	91.85
100	581	623	601.5	100.0

Tableau 9-3 : conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP2 :

% V	ASTM (°F)	TBP vol (°F)	TBP mol (K)	%mol
0	340	289	415.9	0
10	371	346	447.6	11.9
30	400	397	475.9	34.1
50	430	443	501.5	54.8
70	457	482	523.2	73.8
90	495	530	549.8	91.5
100	522	561	567.1	100.0

Une fois la conversion effectuée, les courbes TBP molaire des deux fractions pétrolières ont été tracées, puis suivant la procédure donnée par Pedersen et Coll. [28], les deux fractions ont été subdivisées en coupes délimitées par les températures d'ébullition des n-alcanes. Ces coupes correspondent aux pseudo-composés caractérisant les fractions pétrolières.

Pour chaque pseudo-composé, le pourcentage molaire est déterminé, la température d'ébullition correspond au point milieu de la coupe considérée. Enfin, la specific gravity (notée Sg) de chaque composé est déterminée par les équations de Riazi-Al-Sahhaf [18] en utilisant la composition de chaque fraction calculée par Riazi-Daubert [16]. Les résultats sont donnés dans les tableaux (9-4) et (9-5).

Tableau 9-4 : caractéristiques de la fraction pétrolière FP1 :

Pseudo-composé	%mol	T _{eb} (K)	Sg
coupe C ₈	3.29	417.8	0.785
coupe C ₉	8.55	437.4	0.790
coupe C ₁₀	12.50	458.5	0.795
coupe C ₁₁	16.45	477.5	0.799
coupe C ₁₂	16.45	498.3	0.803
coupe C ₁₃	16.45	519.0	0.807
coupe C ₁₄	6.58	537.7	0.810
coupe C ₁₅	7.23	550.8	0.812
coupe C ₁₆	5.26	566.8	0.814
coupe C ₁₇	3.26	580.9	0.816
coupe C ₁₈	3.26	593.2	0.818

Tableau 9-5 : caractéristiques de la fraction pétrolière FP2 :

Pseudo-composé	%mol	T _{cb} (K)	Sg
coupe C ₉	11.51	434.3	0.789
coupe C ₁₀	16.11	459.3	0.795
coupe C ₁₁	17.43	478.7	0.799
coupe C ₁₂	16.78	498.7	0.803
coupe C ₁₃	14.15	518.0	0.806
coupe C ₁₄	12.50	534.8	0.809
coupe C ₁₅	11.51	554.8	0.812

9-2- Calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique des pseudo-composés

Afin que la caractérisation de ces deux fractions pétrolières soit complète, il reste à déterminer les propriétés critiques des pseudo-composés (température et pression critique) et leurs facteurs acentriques.

Pour ce faire, nous les avons calculés par différentes corrélations afin de déterminer l'efficacité de ces dernières et leurs influence lors des calcul du flash isotherme.

Les propriétés critiques ont d'abord été calculées par les équations de Lee-Kesler (5.21), (5.22) et le facteur acentrique par celle de Thomassen et Coll. (5.32) puis par celle d'Edmister (5.31), par la suite, elles ont été calculées par les équations de Cavet (5.19), (5.20) et le facteur acentrique par celle de Thomassen et Coll [28]., puis par celle d'Edmister, les résultats sont données dans les tableaux (9-6a), (9-6b), (9-6c), (9-6d), (9-7a), (9-7b), (9-7c) et (9-7d).

9-3- Calcul du flash isotherme :

Les deux fractions pétrolières pouvant être considérées comme des mélanges de pseudo-composés dont on connaît la composition et les propriétés, il nous est à présent possible d'utiliser une équation d'état pour le calcul du flash isotherme en appliquant l'une des règles de mélange.

Nous avons opté pour la règle de mélange conventionnelle et avons considéré les coefficients d'interaction binaires nuls ($k_{ij}=0$) du fait que le mélange est constitué d'hydrocarbures interagissant faiblement.

Ceci nous a permis d'appliquer les dix équations d'état : RKG2, TRK, RKM, SRK, PRG2, TPR, PRM, PR, VDWG2 et VDW au calcul des flashes isothermes. Les taux de vaporisation sont comparés à des données expérimentales (Van Winkle et Coll., [37]). Les résultats sont présentés dans les tableaux (9-8a), (9-8b), (9-8c), (9-8d), (9-9a), (9-9b), (9-9c) et (9-9d).

Tableau 9-6a : première caractérisation de la coupe FP1 :

Pseudo composé	%mo I	T _{cb} (K)	Sg	T _c (K) par Lee-Kesler	P _c (bar) par Lee-Kesler	ω par Thomassen et Coll.
Coupe C ₈	3.29	417.8	0.785	604.6	28.49	0.348
coupe C ₉	8.55	437.4	0.790	623.0	26.17	0.386
coupe C ₁₀	12.50	458.5	0.795	642.1	23.89	0.430
coupe C ₁₁	16.45	477.5	0.799	658.9	21.99	0.471
coupe C ₁₂	16.45	498.3	0.803	676.7	20.09	0.519
coupe C ₁₃	16.45	519.0	0.807	693.9	18.34	0.569
coupe C ₁₄	6.58	537.7	0.810	709.2	16.89	0.617
coupe C ₁₅	7.23	550.8	0.812	719.6	15.94	0.652
coupe C ₁₆	5.26	566.8	0.814	732.0	14.86	0.695
coupe C ₁₇	3.26	580.9	0.816	743.1	13.93	0.737
coupe C ₁₈	3.26	593.2	0.818	752.5	13.18	0.773

Tableau 9-6b : seconde caractérisation de la coupe FP1 :

Pseudo composé	%mo I	T _{cb} (K)	Sg	T _c (K) par Lee-Kesler	P _c (bar) par Lee-Kesler	ω par Edmister
coupe C ₈	3.29	417.8	0.785	604.6	28.49	0.3944
coupe C ₉	8.55	437.4	0.790	623.0	26.17	0.4320
coupe C ₁₀	12.50	458.5	0.795	642.1	23.89	0.4750
coupe C ₁₁	16.45	477.5	0.799	658.9	21.99	0.5142
coupe C ₁₂	16.45	498.3	0.803	676.7	20.09	0.5598
coupe C ₁₃	16.45	519.0	0.807	693.9	18.34	0.6067
coupe C ₁₄	6.58	537.7	0.810	709.2	16.89	0.6495
coupe C ₁₅	7.23	550.8	0.812	719.6	15.94	0.6816
coupe C ₁₆	5.26	566.8	0.814	732.0	14.86	0.7234
coupe C ₁₇	3.26	580.9	0.816	743.1	13.93	0.7558
coupe C ₁₈	3.26	593.2	0.818	752.5	13.18	0.7873

Tableau 9-6c : troisième caractérisation de la coupe FP1 :

Pseudo composé	%mo I	T _{cb} (K)	Sg	T _c (K) par Cavet	P _c (bar) par Cavet	ω par Thomassen et Coll.
Coupe C ₈	3.29	417.8	0.785	604.29	29.06	0.3635
coupe C ₉	8.55	437.4	0.790	623.75	26.98	0.3985
coupe C ₁₀	12.50	458.5	0.795	644.18	24.80	0.4359
coupe C ₁₁	16.45	477.5	0.799	662.07	22.90	0.4697
coupe C ₁₂	16.45	498.3	0.803	681.17	20.93	0.5068
coupe C ₁₃	16.45	519.0	0.807	699.83	19.11	0.5435
coupe C ₁₄	6.58	537.7	0.810	716.22	17.56	0.8773
coupe C ₁₅	7.23	550.8	0.812	727.54	16.54	0.6013
coupe C ₁₆	5.26	566.8	0.814	741.08	15.37	0.6311
coupe C ₁₇	3.26	580.9	0.816	752.97	14.42	0.6576
coupe C ₁₈	3.26	593.2	0.818	763.34	13.66	0.6808

Tableau 9-6d : quatrième caractérisation de la coupe FP1 :

Pseudo composé	%mo I	T _{eb} (K)	Sg	T _c (K) par Cavet	P _c (bar) par Cavet	ω par Edmister
coupe C ₈	3.29	417.8	0.785	604.29	29.06	0.4050
coupe C ₉	8.55	437.4	0.790	623.75	26.98	0.4395
coupe C ₁₀	12.50	458.5	0.795	644.18	24.80	0.4757
coupe C ₁₁	16.45	477.5	0.799	662.07	22.90	0.5078
coupe C ₁₂	16.45	498.3	0.803	681.17	20.93	0.5423
coupe C ₁₃	16.45	519.0	0.807	699.83	19.11	0.5760
coupe C ₁₄	6.58	537.7	0.810	716.22	17.56	0.6064
coupe C ₁₅	7.23	550.8	0.812	727.54	16.54	0.6277
coupe C ₁₆	5.26	566.8	0.814	741.08	15.37	0.6538
coupe C ₁₇	3.26	580.9	0.816	752.97	14.42	0.6768
coupe C ₁₈	3.26	593.2	0.818	763.34	13.66	0.6967

Tableau 9-7a : première caractérisation de la coupe FP2 :

Pseudo composé	%mo I	T _{eb} (K)	Sg	T _c (K) par Lee-Kesler	P _c (bar) par Lee-Kesler	ω par Thomassen et Coll.
Coupe C ₉	11.51	434.3	0.789	620.1	26.52	0.345
coupe C ₁₀	16.12	459.3	0.795	642.8	23.80	0.419
coupe C ₁₁	17.43	478.7	0.799	659.9	21.88	0.478
coupe C ₁₂	16.78	498.7	0.803	677.0	20.05	0.539
coupe C ₁₃	14.15	518.0	0.806	693.1	18.42	0.598
coupe C ₁₄	12.50	534.8	0.809	706.8	17.11	0.649
coupe C ₁₅	11.51	554.8	0.812	722.8	15.66	0.710

Tableau 9-7b : deuxième caractérisation de la coupe FP2 :

Pseudo composé	%mo I	T _{eb} (K)	Sg	T _c (K) par Lee-Kesler	P _c (bar) par Lee-Kesler	ω par Edmister
coupe C ₉	11.51	434.3	0.789	620.1	26.52	0.4261
coupe C ₁₀	16.12	459.3	0.795	642.8	23.80	0.4767
coupe C ₁₁	17.43	478.7	0.799	659.9	21.88	0.5172
coupe C ₁₂	16.78	498.7	0.803	677.0	20.05	0.5608
coupe C ₁₃	14.15	518.0	0.806	693.1	18.42	0.6042
coupe C ₁₄	12.50	534.8	0.809	706.8	17.11	0.6434
coupe C ₁₅	11.51	554.8	0.812	722.8	15.66	0.6910

Tableau 9-7c : troisième caractérisation de la coupe FP2 :

Pseudo composé	%mo I	T _{eb} (K)	Sg	T _c (K) par Cavet	P _c (bar) par Cavet	ω par Thomassen et Coll.
Coupe C ₉	11.51	434.3	0.789	620.65	27.29	0.3931
coupe C ₁₀	16.12	459.3	0.795	644.89	24.70	0.4375
coupe C ₁₁	17.43	478.7	0.799	663.12	22.77	0.4720
coupe C ₁₂	16.78	498.7	0.803	681.51	20.89	0.5075
coupe C ₁₃	14.15	518.0	0.806	698.70	19.14	0.5424
coupe C ₁₄	12.50	534.8	0.809	713.54	17.11	0.5725
coupe C ₁₅	11.51	554.8	0.812	730.79	15.66	0.6091

Tableau 9-7d : quatrième caractérisation de la coupe FP2 :

Pseudo composé	%mo I	T _{eb} (K)	Sg	T _c (K) par Cavet	P _c (bar) par Cavet	ω par Edmister
coupe C ₉	11.51	434.3	0.789	620.65	27.29	0.4342
coupe C ₁₀	16.12	459.3	0.795	644.89	24.70	0.4772
coupe C ₁₁	17.43	478.7	0.799	663.12	22.77	0.5099
coupe C ₁₂	16.78	498.7	0.803	681.51	20.89	0.5430
coupe C ₁₃	14.15	518.0	0.806	698.70	19.14	0.5750
coupe C ₁₄	12.50	534.8	0.809	713.54	17.11	0.6021
coupe C ₁₅	11.51	554.8	0.812	730.79	15.66	0.6346

Tableau 9-8a : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP1 suivant sa première caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	RKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
356.2	10	28.9	8.60	9.18	10.58	9.72	8.54	8.99	9.93	5.23	8.59	10.55
364.1	10	46.6	12.77	13.74	15.36	14.50	12.74	13.50	14.53	8.42	11.75	15.64
374.9	10	69.7	25.00	26.90	28.75	28.27	25.01	26.54	27.56	18.67	24.97	30.10
386.4	10	86.6	33.51	37.70	39.05	40.68	33.61	37.06	37.27	23.21	33.45	44.02
395.2	50	29.1	5.65	6.29	8.20	7.17	5.51	5.82	7.65	4.00	5.66	7.76
404.0	50	48.3	6.50	7.56	9.88	8.77	6.36	6.93	9.20	4.46	6.52	9.59
416.5	50	72.7	6.35	8.54	11.40	10.59	6.19	7.49	10.48	3.56	6.39	11.92
427.7	50	89.3	8.01	2.46	1.18	2.12	8.24	4.71	0.27	12.84	7.93	4.96
412.8	100	30.5	14.44	15.03	16.99	15.81	14.23	14.41	16.53	13.88	14.48	16.26
421.5	100	47.1	12.20	13.15	15.51	14.19	11.97	12.33	14.97	10.96	12.25	14.80
432.2	100	68.1	11.84	13.61	16.52	15.16	11.55	12.35	15.84	10.31	11.91	16.08
447.1	100	88.5	28.04	22.99	19.33	19.52	28.54	25.89	20.27	30.42	27.87	17.46
433.7	200	28.4	15.53	15.97	17.71	16.46	15.26	15.24	17.42	14.99	15.59	16.73
446.4	200	54.1	13.97	14.93	17.23	15.64	13.62	13.76	16.89	13.35	14.06	16.07
452.5	200	68.4	9.08	10.42	12.93	11.26	8.67	8.96	12.58	8.43	9.20	11.79
466.2	200	88.8	0.56	3.97	7.99	5.91	1.53	0.02	7.56	1.68	0.25	7.34
460.0	400	33.4	20.89	21.13	22.61	21.15	20.53	20.22	22.57	20.68	20.99	21.24
466.2	400	46.5	21.29	21.69	23.39	21.58	20.87	20.53	23.39	21.08	21.41	21.79
479.0	400	74.3	32.10	33.25	35.63	33.02	31.35	30.92	35.79	31.82	32.33	33.25
489.6	400	89.5	11.50	14.78	17.90	13.84	9.90	9.50	18.51	10.93	12.00	14.40
492.1	760	29.0	6.25	6.38	5.59	7.01	6.60	7.29	5.26	6.31	6.14	7.14
498.9	760	45.8	10.12	10.19	9.39	11.08	10.57	11.42	8.94	10.23	9.97	11.24
Ecart moyen %			14.28	14.99	16.51	15.62	14.15	14.27	16.06	12.95	14.31	16.37

Tableau 9-8b : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP1 suivant sa seconde caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	RKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
356.2	10	28.9	22.44	23.07	24.35	23.64	22.36	22.83	23.72	19.51	22.44	24.40
364.1	10	46.6	31.24	32.31	33.88	33.18	31.18	32.01	33.04	27.18	31.23	34.31
374.9	10	69.7	52.46	54.67	56.55	56.33	52.43	54.18	55.29	46.11	52.43	58.26
386.4	10	86.6	76.25	81.18	82.64	84.82	76.31	80.28	80.69	65.59	72.21	88.50
395.2	50	29.1	19.48	20.17	21.90	20.99	19.31	19.65	21.37	18.07	19.51	21.54
404.0	50	48.3	24.71	25.91	28.11	27.12	24.54	25.18	27.44	22.87	24.75	27.93
416.5	50	72.7	32.98	35.50	38.37	37.69	32.76	34.23	37.42	30.32	33.04	39.09
427.7	50	89.3	38.14	44.43	48.09	49.37	37.78	41.69	46.61	33.45	38.25	52.38
412.8	100	30.5	28.28	28.90	30.63	29.60	28.04	28.23	30.20	27.41	28.33	30.00
421.5	100	47.1	30.01	31.06	33.24	32.03	29.75	30.14	32.72	28.95	30.08	32.62
432.2	100	68.1	36.54	38.53	41.34	40.07	36.19	37.06	40.68	35.16	36.64	41.00
447.1	100	88.5	14.67	20.26	23.80	23.77	14.02	16.86	22.92	12.47	14.88	25.91
433.7	200	28.4	28.64	29.10	30.60	29.47	28.34	28.32	30.34	28.21	28.72	29.70
446.4	200	54.1	33.28	34.31	36.40	34.89	32.88	33.02	36.11	32.76	33.39	35.30
452.5	200	68.4	31.68	33.15	35.46	33.84	31.21	31.49	35.17	31.12	31.82	34.35
466.2	200	88.8	47.27	52.18	55.83	53.77	46.11	47.61	55.58	42.27	47.63	55.19
460.0	400	33.4	34.59	34.82	36.05	34.70	34.21	33.87	36.05	34.41	34.69	34.76
466.2	400	46.5	38.07	38.47	39.91	38.28	37.62	37.23	39.97	37.89	38.20	38.36
479.0	400	74.3	60.85	62.03	64.06	61.43	60.02	59.45	64.36	60.57	61.10	61.60
489.6	400	89.5	63.79	67.14	69.57	65.38	62.00	61.27	70.54	63.10	64.34	65.82
492.1	760	29.0	5.77	5.61	6.18	4.81	5.41	4.65	6.57	5.66	5.89	4.65
498.9	760	45.8	4.60	4.36	4.92	3.24	4.03	3.07	5.47	4.32	4.66	3.04
Ecart moyen %			34.35	36.24	38.27	37.20	33.93	34.65	37.83	32.34	34.47	38.12

Tableau 9-8c : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP1 suivant sa troisième caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	RKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
356.2	10	28.9	9.84	10.45	11.89	10.94	9.78	10.25	11.20	6.14	9.84	11.83
364.1	10	46.6	12.84	13.83	15.59	14.52	12.80	13.58	14.66	7.85	11.83	15.77
374.9	10	69.7	20.36	22.28	24.46	23.45	20.35	21.92	23.06	12.62	20.33	25.51
386.4	10	86.6	12.08	16.26	18.52	18.65	12.15	15.68	16.22	1.60	12.00	22.51
395.2	50	29.1	6.47	7.12	9.16	8.01	6.32	6.64	8.55	4.59	6.49	8.65
404.0	50	48.3	5.99	7.06	9.65	8.31	5.83	6.41	8.86	3.51	6.01	9.21
416.5	50	72.7	0.10	2.26	5.85	4.39	0.08	1.21	4.67	34.69	52.29	5.93
427.7	50	89.3	35.96	30.48	24.60	25.69	36.20	32.68	26.82	43.55	35.91	22.31
412.8	100	30.5	15.32	15.92	18.00	16.73	15.10	15.28	17.49	14.10	15.37	17.22
421.5	100	47.1	12.07	13.03	15.66	14.13	1.82	12.18	15.02	10.53	12.12	14.81
432.2	100	68.1	8.23	9.99	13.55	11.70	7.92	8.70	11.65	6.08	8.31	12.76
447.1	100	88.5	51.85	46.87	40.82	42.87	52.39	49.76	42.50	56.10	51.70	40.36
433.7	200	28.4	16.28	16.73	18.59	17.26	16.00	15.98	18.25	15.63	16.35	17.56
446.4	200	54.1	13.32	14.28	16.96	15.12	12.95	13.09	16.50	12.44	13.42	15.62
452.5	200	68.4	6.74	8.08	11.18	9.11	6.30	6.98	10.64	5.72	6.86	9.75
466.2	200	88.8	19.33	14.84	8.30	12.08	20.38	18.87	9.49	21.64	19.03	10.27
460.0	400	33.4	21.40	21.66	23.28	21.74	21.04	20.72	23.19	21.12	21.51	21.86
466.2	400	46.5	21.46	21.87	23.83	21.97	21.02	20.68	23.74	21.14	21.58	22.13
479.0	400	74.3	29.39	30.56	33.82	30.69	28.58	28.17	33.70	28.86	29.62	31.05
489.6	400	89.5	2.77	0.54	6.38	0.76	4.50	4.83	6.18	3.85	2.26	1.64
492.1	760	29.0	6.07	6.17	5.19	6.69	6.44	7.11	4.94	6.16	5.95	6.79
498.9	760	45.8	10.22	10.28	9.13	10.98	10.71	11.52	8.80	10.36	10.07	11.09
Ecart moyen %			15.37	15.48	16.57	15.72	15.39	15.54	16.23	14.42	15.35	16.12

Tableau 9-8d : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP1 suivant sa quatrième caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	RKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
356.2	10	28.9	22.59	23.24	24.55	23.77	22.50	22.99	23.89	19.37	22.59	24.88
364.1	10	46.6	30.11	31.21	32.88	32.00	30.03	30.89	31.96	25.46	30.10	33.22
374.9	10	69.7	46.31	48.53	50.74	50.00	46.27	48.04	49.28	38.63	46.29	52.15
386.4	10	86.6	52.84	57.70	60.12	60.74	52.87	56.88	57.63	38.88	52.78	64.91
395.2	50	29.1	19.17	19.88	21.71	20.71	19.00	19.34	21.13	17.56	19.20	21.30
404.0	50	48.3	22.94	24.14	26.60	25.40	22.75	23.40	25.82	20.70	22.98	25.28
416.5	50	72.7	25.26	27.74	31.32	30.01	25.01	26.48	30.11	21.64	25.31	31.60
427.7	50	89.3	8.79	14.93	20.84	20.09	8.42	12.30	18.58	1.47	8.88	23.61
412.8	100	30.5	27.95	28.58	30.42	29.30	27.71	27.90	29.95	26.94	28.01	29.74
421.5	100	47.1	28.54	29.59	32.02	30.63	28.25	28.65	31.41	27.10	28.60	31.27
432.2	100	68.1	31.39	33.37	36.81	35.07	31.02	31.89	35.94	29.44	31.49	36.13
447.1	100	88.5	10.32	4.84	1.08	0.77	11.00	8.18	0.56	14.18	10.13	1.79
433.7	200	28.4	28.18	28.65	30.25	29.05	27.88	27.86	29.96	27.66	28.26	29.31
446.4	200	54.1	31.16	32.20	34.65	32.91	30.74	30.89	34.24	30.41	31.27	33.38
452.5	200	68.4	27.80	29.26	32.16	30.17	27.30	27.60	31.69	26.92	27.94	30.78
466.2	200	88.8	26.70	31.56	37.74	34.05	25.49	27.02	36.71	24.63	27.05	35.83
460.0	400	33.4	33.79	34.04	35.41	34.00	33.41	33.08	35.36	33.56	33.90	34.04
466.2	400	46.5	36.76	37.17	38.87	37.11	36.29	35.91	38.83	36.48	36.89	37.22
479.0	400	74.3	56.13	57.35	60.25	57.16	55.25	54.74	60.26	55.65	56.39	57.45
489.6	400	89.5	47.27	50.69	55.86	50.21	45.37	44.80	55.97	46.22	47.83	50.98
492.1	760	29.0	4.82	4.68	5.45	4.01	4.40	3.71	5.77	4.70	4.94	3.88
498.9	760	45.8	3.14	3.04	3.95	2.13	2.65	1.73	4.37	2.96	3.30	1.98
Ecart moyen %			28.27	29.65	31.29	30.42	27.89	28.32	31.34	25.94	28.37	31.43

Tableau 9-9a : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP2 suivant sa première caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	SRKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
352.7	10	31.0	16.90	17.44	19.00	18.03	16.90	17.31	18.37	13.41	16.88	18.89
359.5	10	44.5	18.65	19.52	21.21	20.28	18.67	19.35	20.44	14.36	18.62	21.39
372.6	10	67.1	10.95	13.05	14.77	14.58	11.06	11.77	13.64	4.28	10.89	16.51
386.2	50	16.3	8.65	9.07	10.92	9.86	8.57	8.73	10.47	7.17	8.66	10.37
393.5	50	29.6	4.95	5.63	7.67	6.59	4.89	5.21	7.16	3.27	4.96	7.21
403.3	50	50.8	2.11	3.41	5.90	4.83	2.05	2.78	5.24	0.07	2.11	5.76
416.8	50	75.4	32.97	29.31	25.77	26.15	32.99	30.72	26.82	36.61	32.95	24.19
406.8	100	15.7	5.59	6.02	7.85	6.74	5.47	5.56	7.50	4.67	5.61	7.13
414.8	100	30.8	0.05	0.77	2.83	1.65	0.07	0.18	2.43	0.97	0.08	2.15
423.7	100	49.6	7.58	6.29	3.84	5.06	7.71	7.16	4.31	8.78	38.22	4.36
434.8	100	71.8	38.30	35.25	31.84	32.97	30.48	36.98	32.49	39.99	0.84	31.64
431.2	200	15.7	0.89	0.48	1.19	0.01	1.05	1.08	0.99	1.32	8.49	0.25
439.2	200	31.8	8.55	7.86	5.99	7.28	3.78	8.65	6.19	8.98	6.13	3.96
445.4	200	51.4	6.22	5.05	2.70	17.27	6.47	6.22	2.93	6.72	21.45	3.80
453.3	200	69.8	21.49	19.27	16.11	18.08	21.97	21.31	16.33	22.19	5.42	17.30
458.2	400	16.9	9.70	5.25	3.91	5.20	5.71	5.98	3.85	5.58	9.61	5.13
463.7	400	30.4	12.39	9.30	7.84	9.30	9.96	10.23	7.74	9.77	11.26	9.21
465.8	400	48.5	12.39	11.69	9.95	11.77	11.74	13.03	9.77	12.44	34.04	11.64
478.7	400	71.8	34.28	32.57	30.13	33.01	34.94	35.31	29.63	34.34		32.75
Ecart moyen %			12.94	12.49	12.07	12.40	13.08	13.08	11.91	12.36	12.88	12.46

Tableau 9-9b : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP2 suivant sa seconde caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	SRKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
352.7	10	31.0	36.21	36.98	38.81	37.73	36.16	36.73	38.02	32.36	36.20	38.74
359.5	10	44.5	37.13	38.29	40.25	39.24	37.11	38.00	39.32	32.32	37.11	40.53
372.6	10	67.1	23.72	26.29	28.42	28.12	23.80	25.87	27.03	16.00	23.67	30.40
386.2	50	16.3	26.38	27.01	29.15	27.93	26.24	26.50	28.58	24.80	26.40	28.52
393.5	50	29.6	21.08	21.96	24.23	23.03	20.95	21.38	23.61	19.29	21.10	23.73
403.3	50	50.8	16.14	17.75	20.60	19.36	16.03	16.91	19.81	13.74	16.17	20.41
416.8	50	75.4	28.91	24.69	20.42	21.13	28.99	26.42	21.70	33.14	28.87	18.88
406.8	100	15.7	21.93	22.53	24.55	23.29	21.73	21.88	24.12	20.99	21.97	23.72
414.8	100	30.8	14.71	15.61	17.87	16.55	14.52	14.83	17.40	13.65	14.76	17.10
423.7	100	49.6	4.66	6.20	8.96	7.53	4.45	5.10	8.39	3.36	4.72	8.32
434.8	100	71.8	33.34	29.87	25.86	27.36	33.61	31.94	26.66	35.31	33.24	25.86
431.2	200	15.7	13.43	13.95	15.70	14.39	13.19	13.17	15.47	13.01	13.50	14.65
439.2	200	31.8	4.05	4.86	6.87	5.42	3.78	3.87	6.64	3.60	4.12	5.76
445.4	200	51.4	5.91	7.25	9.83	8.03	5.56	5.81	9.57	5.36	6.01	8.53
453.3	200	69.8	13.14	10.53	6.93	9.31	13.64	12.96	7.22	13.85	12.96	8.45
458.2	400	16.9	7.12	7.39	8.75	7.32	6.82	6.49	8.82	7.02	7.21	7.38
463.7	400	30.4	2.05	2.49	4.00	2.37	1.71	1.36	4.11	1.96	2.16	2.45
465.8	400	48.5	1.45	0.71	1.14	0.93	1.90	2.30	1.35	1.55	1.30	0.80
478.7	400	71.8	27.11	25.29	22.54	25.91	27.92	28.45	22.01	27.25	26.83	25.64
Ecart moyen %			17.81	17.88	18.68	18.15	17.79	17.89	18.41	16.77	17.81	18.41

Tableau 9-9c : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP2 suivant sa troisième caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	SRKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
352.7	10	31.0	20.31	21.02	22.93	21.64	20.28	20.82	22.09	15.68	20.29	22.74
359.5	10	44.5	16.24	17.31	19.46	18.07	16.24	17.10	18.43	10.31	16.21	19.52
372.6	10	67.1	14.88	12.48	9.85	11.13	14.76	12.75	11.49	25.02	14.95	8.54
386.2	50	16.3	12.94	13.49	15.76	14.42	12.82	13.05	15.15	11.00	12.95	15.06
393.5	50	29.6	4.73	5.54	8.12	6.67	4.62	5.02	7.42	2.38	4.74	7.47
403.3	50	50.8	8.49	7.02	3.60	5.34	8.57	7.74	4.56	11.82	8.48	4.13
416.8	50	75.4	83.99	79.94	73.73	76.09	83.98	81.46	75.56	90.76	84.00	73.36
406.8	100	15.7	8.49	9.04	11.29	9.89	8.33	8.46	10.80	7.26	8.53	10.38
414.8	100	30.8	2.13	1.29	1.37	0.21	2.29	2.00	0.80	3.63	2.09	0.43
423.7	100	49.6	19.28	17.85	14.40	16.31	19.45	18.84	15.16	21.28	19.24	15.38
434.8	100	71.8	79.53	76.21	70.37	73.16	79.73	78.10	71.64	83.02	79.47	71.31
431.2	200	15.7	0.08	0.41	2.48	1.01	0.30	0.32	2.18	0.73	0.03	1.33
439.2	200	31.8	13.02	12.25	9.75	11.47	13.27	13.17	10.11	13.79	12.96	11.03
445.4	200	51.4	18.41	17.13	13.73	16.00	18.72	18.46	14.22	19.43	18.32	15.36
453.3	200	69.8	83.58	51.06	45.80	49.16	54.03	53.33	46.53	55.11	53.43	48.04
458.2	400	16.9	6.48	6.19	4.46	6.05	6.76	7.06	4.49	6.69	6.40	5.93
463.7	400	30.4	14.24	13.80	11.76	13.63	14.57	14.87	1.80	14.48	14.14	13.47
465.8	400	48.5	23.52	22.75	20.09	22.53	23.95	24.27	20.12	23.80	23.38	22.28
478.7	400	71.8	68.18	66.31	61.63	65.93	68.97	69.35	61.64	68.62	67.92	65.41
Ecart moyen %			24.66	23.74	22.14	23.09	24.82	24.54	22.33	25.82	24.61	22.69

Tableau 9-9d : Les écarts moyens en pour-cent pour la fraction pétrolière FP2 suivant sa quatrième caractérisation :

T (K)	P (mmHg)	V/F (%)	RKG2	TRK	SRKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
352.7	10	31.0	36.95	37.75	39.63	38.47	36.89	37.49	38.79	32.78	36.94	39.53
359.5	10	44.5	36.76	37.94	40.02	38.84	36.73	37.65	39.01	39.01	36.74	40.23
372.6	10	67.1	16.99	19.59	22.15	21.24	17.07	19.20	20.53	20.53	16.93	23.78
386.2	50	16.3	26.92	27.57	29.78	28.50	26.77	27.04	29.17	29.17	26.94	29.11
393.5	50	29.6	20.92	21.82	24.23	22.91	20.79	21.23	23.56	23.56	20.95	23.66
403.3	50	50.8	13.83	15.43	18.64	17.11	13.71	14.60	17.73	17.73	13.85	18.27
416.8	50	75.4	42.05	87.85	32.25	34.08	42.12	39.55	33.94	33.94	42.03	31.50
406.8	100	15.7	22.09	22.71	24.81	23.49	21.89	22.05	24.35	24.35	22.14	23.95
414.8	100	30.8	14.13	15.04	17.48	16.03	13.93	14.25	16.94	16.94	14.18	16.62
423.7	100	49.6	2.20	3.73	6.90	5.18	1.98	2.63	6.21	6.21	2.25	6.05
434.8	100	71.8	42.94	39.50	34.28	36.66	43.22	41.56	35.42	35.42	42.86	34.93
431.2	200	15.7	13.16	13.69	15.55	14.17	12.92	12.90	15.29	15.29	13.23	14.46
439.2	200	31.8	3.06	3.88	6.11	4.52	2.78	2.88	5.81	5.81	3.13	4.91
445.4	200	51.4	3.55	4.89	7.93	5.83	3.20	3.45	7.53	7.53	3.65	6.42
453.3	200	69.8	19.47	16.88	12.24	15.27	19.98	19.30	12.82	12.82	19.30	14.25
458.2	400	16.9	6.51	6.80	8.29	6.79	6.21	5.89	8.31	8.31	6.61	6.88
463.7	400	30.4	1.08	1.52	3.27	1.52	0.73	0.39	3.31	3.31	1.19	1.64
465.8	400	48.5	3.29	2.53	0.24	2.54	3.75	4.12	0.17	0.17	3.14	2.35
478.7	400	71.8	32.37	30.53	26.60	30.58	33.20	33.67	26.41	26.41	31.10	30.17
Ecart moyen %			18.86	18.93	19.49	19.14	18.84	18.94	19.23	17.74	18.85	19.41

Tableau 9.10 : écarts moyens en pour-cent enregistrés lors du calcul du flash isotherme par les différentes caractérisations et équations

	Caractérisation	RKG2	TRK	RKM	SRK	PRG2	TPR	PRM	PR	VDWG2	SVDW
F P 1	1 ^{ère} : Lee-Kesler-Pedersen	14.28	14.99	16.51	15.62	14.15	14.27	16.06	12.95	14.31	16.17
	2 ^{ème} : Lee-Kesler-Edmister	34.35	36.24	38.27	37.20	33.93	34.65	37.83	32.34	34.47	38.12
	3 ^{ème} : Cavett -Pedersen	15.37	15.48	16.57	15.72	15.39	15.54	16.23	14.42	15.35	16.12
	4 ^{ème} : Cavett -Edmister	28.27	29.65	31.99	30.42	27.89	28.32	31.34	25.94	12.88	12.46
F P 2	1 ^{ère} : Lee-Kesler-Pedersen	12.94	12.49	12.07	12.40	13.08	13.08	11.91	12.36	12.88	12.46
	2 ^{ème} : Lee-Kesler-Edmister	17.81	17.88	18.68	18.15	17.79	17.89	18.41	16.77	17.81	18.41
	3 ^{ème} : Cavett -Pedersen	24.66	23.74	22.14	23.09	24.82	24.54	22.33	25.82	24.61	22.69
	4 ^{ème} : Cavett -Edmister	18.86	18.93	19.49	19.14	18.84	18.94	19.23	17.74	18.85	19.41

Notre première constatation est que les écarts moyens calculés par rapport aux données expérimentales varient -très largement même- selon le type de corrélation utilisée pour le calcul des propriétés critiques et des facteurs acentriques. Les plus faibles écarts sont obtenus en utilisant la première caractérisation aussi bien pour la première que pour la seconde fraction (T_C , P_C calculés par Lee-Kesler, ω calculé par Thomassen et Coll.).

Ils sont de l'ordre de 16% pour la première fraction et de l'ordre de 12% pour la seconde, alors que la troisième caractérisation présente des écarts de l'ordre de 36% et 24% pour la première et la seconde fraction respectivement.

Nous avons également pu remarquer que les écarts varient dans un large intervalle allant de 0 à 65% d'une façon assez aléatoire.

Concernant la première fraction pétrolière, les équations généralisées améliorent généralement l'écart, alors que les nouvelles équations modifiées bien que donnant des résultats du même ordre de grandeur, sont légèrement en retrait par rapport aux autres équations.

Paradoxalement, pour la deuxième fraction pétrolière, les meilleurs résultats sont obtenus par les équations non généralisées (RKM et PRM), alors que les équations généralisées (PRG2, RKG2 et VDWG2) sont, elles, légèrement en retrait.

9.4- Conclusion :

Afin d'appliquer les équations d'état établies aux fractions pétrolières, nous avons choisi deux naphthas dont les données étaient disponibles et qui avaient préalablement été réduites à des mélanges de pseudo-composants dont nous avons calculé les propriétés critiques et le facteur acentrique en utilisant différentes corrélations, ce qui nous a permis d'obtenir quatre caractérisations différentes.

Les écarts moyens enregistrés par les différentes équations d'état sont en général assez élevés, cependant nous avons pu noter que pour les deux fractions étudiées, les meilleurs résultats sont donnés lors du calcul des propriétés critiques par les corrélations de Lee-Kesler et du facteur acentrique par la corrélation de Thomassen et Coll. Ce sont d'ailleurs les corrélations que nous recommandons pour la caractérisation des fractions pétrolières FP1 et FP2, puisque ce sont elles qui permettent de se rapprocher le plus des valeurs réelles.

Quant aux équations d'état établies même si elles n'améliorent pas les écarts dans tous les cas, leurs résultats restent cependant du même ordre de grandeur que ceux données par les équations originelles (et elles sont dès lors tout à fait comparables aux anciennes équations d'état).

L'équation PRM est celle que nous recommandons pour le calcul du flash isotherme de la fraction FP2, associé à la première caractérisation.

Conclusion générale:

Partant de l'équation d'état cubique de Van-Der Waals , et suite aux nombreuses modifications qui y ont été apportées , comme annoncé en introduction à ce travail , nous nous sommes basés sur les dernières propositions de modifications connues , à savoir les équations de SATOR-CHITOUR afin d'élaborer de nouvelles équations d'état applicables au domaine super critique.

Par modification du paramètre alpha ,et en nous basant sur la loi des états correspondants , nous avons réussi à obtenir de nouvelles équations généralisées de type Van Der Waals , R.K et P.R , que nous avons appliquées au calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs .

Au cours de cette première étape , nous avons amélioré la prédictions des propriété thermodynamiques des corps purs. Les équations que nous avons proposées nous ont donné de meilleurs écarts que les équations classiques de VDW , RK et PR , ainsi que celles modifiées par Twu .Cependant , comparées aux écarts donnés par les équations généralisées de Sator-Chitour , même si elles nous donnent des écarts légèrement supérieurs , nos équations peuvent être appliquées dans le domaine supercritique : la validité a pû être étendue jusqu'à $T_r = 2.5$ Toujours pour l'étude des corps purs , nous avons mis en oeuvre une autre approche des modifications des équations d'état classiques sans avoir recours cette fois-ci à la Loi des états correspondants . Nous avons là aussi obtenu des résultats satisfaisants comparativement aux équations originelles de SRK et PR .

Par la suite , nous avons appliqué les équations établies à trois mélanges , en obtenant des résultats également positifs .

Enfin , devant les résultats obtenus par application de nos équations à ces mélanges , nous avons procédé au calcul du flash isotherme de deux fractions pétrolières que nous avons caractérisé par quatre méthodes différentes :

- La première caractérisation a consisté à calculer T_c et P_c par les corrélations de Lee-Kesler et le facteur acentrique par la corrélation de Thomassen et coll.

- La seconde caractérisation a consisté à reprendre le calcul de T_c et P_c par les corrélations de Lee Kesler , mais à calculer le facteur acentrique par la corrélation d' Edmister

- La troisième caractérisation a consisté à calculer T_c P_c , par la corrélation de Cavett et à calculer le facteur acentrique par celle de Thomassen et coll.

- Enfin , la quatrième a consisté quand à elle à remplacer la corrélation de Thomassen et coll. Par celle d'Edmister .

Pour les deux fractions pétrolières , les meilleurs résultats ont été obtenu en utilisant la première caractérisation , que nous recommandons en conclusion dans le cas de ces fractions pétrolières .

Les résultats obtenus par application des équations d'état que nous avons proposées sont en accord avec les valeurs expérimentales .Ils sont généralement meilleurs que les résultats obtenus par les équations d'état SRK et PR . Cependant , il n'y a pas une équation d'état privilégiée par rapport à une autre : le choix d'une équation ne pourra se faire que pour une fraction donnée .

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Borel, L, Thermodynamique et Energétique, Presse Polytechniques Romandes, Lausanne, 1884.
- 2- Bertin M., Faroux J. P. et Renault J., Thermodynamique, 3^{ème} édition (1987).
- 3- J. Vidal, Thermodynamique, Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique, Tome 1 (1974).
- 4- Peng, D.Y. et D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam, 15, 59 (1976).
- 5- Soave, G., Chem. Eng. Sci., 39, 357 (1984).
- 6- Stryjek, R. et J.H. Vera, Can. J. Chem. Eng., 64, 323 (1987).
- 7- Jan, D. et Tsai F., A New Four Parameter Cubic Equation Of State For Fluids, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, 992-996 (1991).
- 8- Twu, C. H., Coom J. E. et Cunningham J. R., Fluid Phase Equilibria, A New Generalised Alpha Function For a Cubic Equation of State, Fluid Phase Equilibria, 105, 61-69 (1995b).
- 9- Albane S. A et Kies F. K., Projet de Fin d'Etude, Dept. Génie Chimique, E.N.P., 1997.
- 10- Sator, S., Elaboration d'Equation d'Etat et Application à l'Etude de Pétroles Bruts Algériens, Thèse de Magistère, Dept. Génie Chimique, E.N.P., 1997.
- 11- Edmister, W. C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol 2, Second Edition, Gulf Publishing Company, Houston (1988).
- 12- Boufadene, K. et Bouguera, L., Projet de Fin d'Etude, Dept. Génie Chimique, E.N.P., 1996.
- 13- J. P. Wauquier, Pétrole Brut, Produit Pétrolier, Schéma de Fabrication, Tome 1, Edition Technip (1994).
- 14- P. Wuithier, Le Pétrole, Raffinage et Génie Chimique, Tome 1, Edition Technip, Paris (1972).
- 15- J. B. Guibert, Carburants et Moteurs, Tome 1, Edition Technip (1987).
- 16- Riazi, M. R. et T. E. Daubert, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 755 (1987).
- 17- C. E. Chitour, Raffinage du Pétrole Tome 1, Edition O.P.U., Alger (1982).
- 18- Riazi, M. R. et Al Sahhaf T. A., Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons Application to Petroleum Mixtures, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 4145-4148 (1995).
- 19- V. Proskouriakov et A. Drabkine, La Chimie du Pétrole et du Gaz. Edition Mir Moscou (1981).
- 20- S. Merghche, Contribution à l'Etude Analytique Complète de Pétrole Brut à Partir des Corrélations. Application à un Nouveau Pétrole Brut Algérien HRS162, Thèse de Magistère, Dept. Génie Chimique, E.N.P. (1995).
- 21- F. Zemmouri, Elaboration d'un Logiciel Permettant le Calcul des Propriétés Physiques des Fractions Pétrolières, Thèse de Magistère, Dept. Génie Chimique, E.N.P. (1995).
- 22- Edmister, W. C. et Lee B. I., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol.1, Second Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1984).
- 23- Reid, R. C., J. M. Prausnitz et B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4^{ème} Edition, Mc Graw-Hill, N. Y. (1988).
- 24- Design Institut for Physical Properties Data (DIPPR), Aiche 1995.
- 25- Twu, C. H., Coom J. E. et Cunningham J. R., A Generalized Vapor Pressure Equation for Heavy Hydrocarbons, Fluid Phase Equilibria, 96, 19-31 (1994).
- 26- Lee, B. I. et M. G. Kesler, Aiche J., 21, 510 (1975).
- 27- Lee, B. I. et M. G. Kesler, Hydrocarbons Process, 55, 3 (1976).
- 28- Pedersen, K. S., Thomassen P. et Fredenslund Aa., Properties of Oils and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Vol 5, Houston, Texas (1989).

- 29- Panagiotopoulos, A. Z. et R.C. Reid, Dans Equations of state theories and Applications, Chaos, K.C., Robinson, R.L., Eds., ACS Symposium Series 300, 571, American Chemical Society, Washington, DC, (1986).
- 30- Hurrion, M. et J. Vidal, Fluid Phase Equilibria, 3, 225 (1979).
- 31- American Petroleum Institut, Projet 44, Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compound, Texas A & M College Station, Texas (1972).
- 32- Perry, M. S. et J.C. Chilton, Chemical Engineering Hand Book, Mc Graw Hill, N.Y. (1990).
- 33- Raznjajevic, S., Hand Book Thermodynamics Tables and Charts, Addison Wesley, N.Y. (1976).
- 34- Sage, B.H., R.A. Budenholzer et W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 9, 1262 (1940a).
- 35- Sage, B.H., H. M. Larender et W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 5, 743 (1940b).
- 36- Sage, B.H. et W.N. Lacey, Phase Equilibria Hydrocarbons System, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 32, N°7, 992-996 (1940).
- 37- Van Winkel, M. et Okamoto K.K., Equilibrium Flash Vaporizations of Petroleum Fractions, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45, N°2, 429-439 (1953).
- 38- Soave, G., Fluid Phase equilibria 84, 339 (1993).
- 39- Soave, G., Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972).

Annexe A

Algorithmes

Résolution de l'équation cubique en Z :

$$Z^3 - (1 + B - uB) \cdot Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2) \cdot Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (2.14)$$

La résolution de l'équation cubique (2.14) peut se faire à l'aide d'une méthode itérative telle que la méthode de Newton-Raphson. Edmister et Lee [22] recommandent d'utiliser les initialisations suivantes pour accélérer la convergence et éviter de converger vers une fausse racine.

- Calcul du facteur de compressibilité Z_v :

Pour calculer le facteur de compressibilité de vapeur Z_v Edmister et Lee [22] recommandent l'initialisation suivante :

$$Z = M - (n/k)/M \quad (A.1)$$

avec :

$$M = k - m/k \quad (A.2)$$

$$k = 1 + B - uB \quad (A.3)$$

$$m = A + wB^2 - uB - uB^2 \quad (A.4)$$

$$n = AB + wB^2 + wB^3 \quad (A.5)$$

Si Z estimé est supérieur à l'unité, il devra être pris égal à 1.

- Calcul du facteur de compressibilité liquide Z_v :

Pour calculer le facteur de compressibilité liquide, il est plus pratique de transformer l'équation (2.14) en une forme inverse de Z telle que :

$$n'(B/Z)^3 - m'(B/Z)^2 + k(B/Z) - B = 0 \quad (A.6)$$

avec :

$$n' = n/B^2 \quad (A.7)$$

$$m' = m/B \quad (A.8)$$

L'estimation initiale, recommandée par Edmister et Lee [22], pour la résolution de l'équation (A.8) est la suivante :

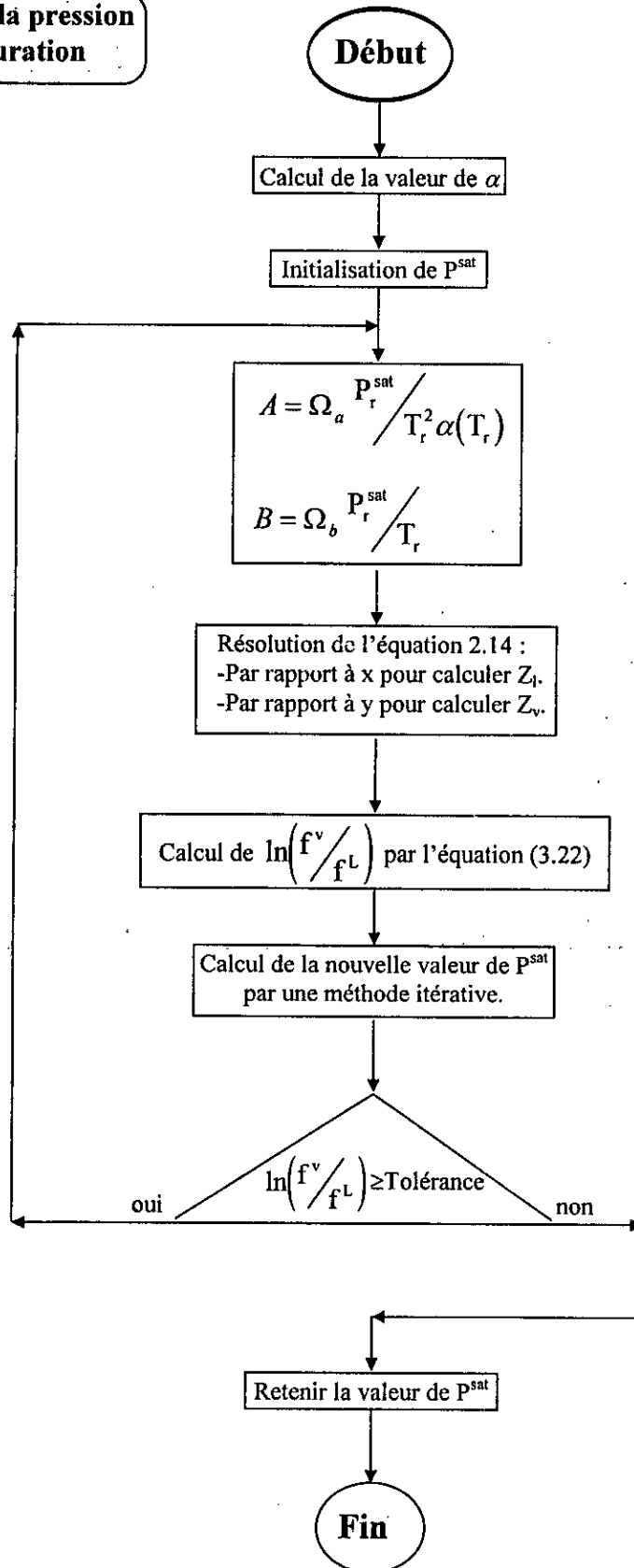
$$B/Z = M' - B/(m'M') \quad (A.9)$$

$$M' = m'/n' - k/m' \quad (A.10)$$

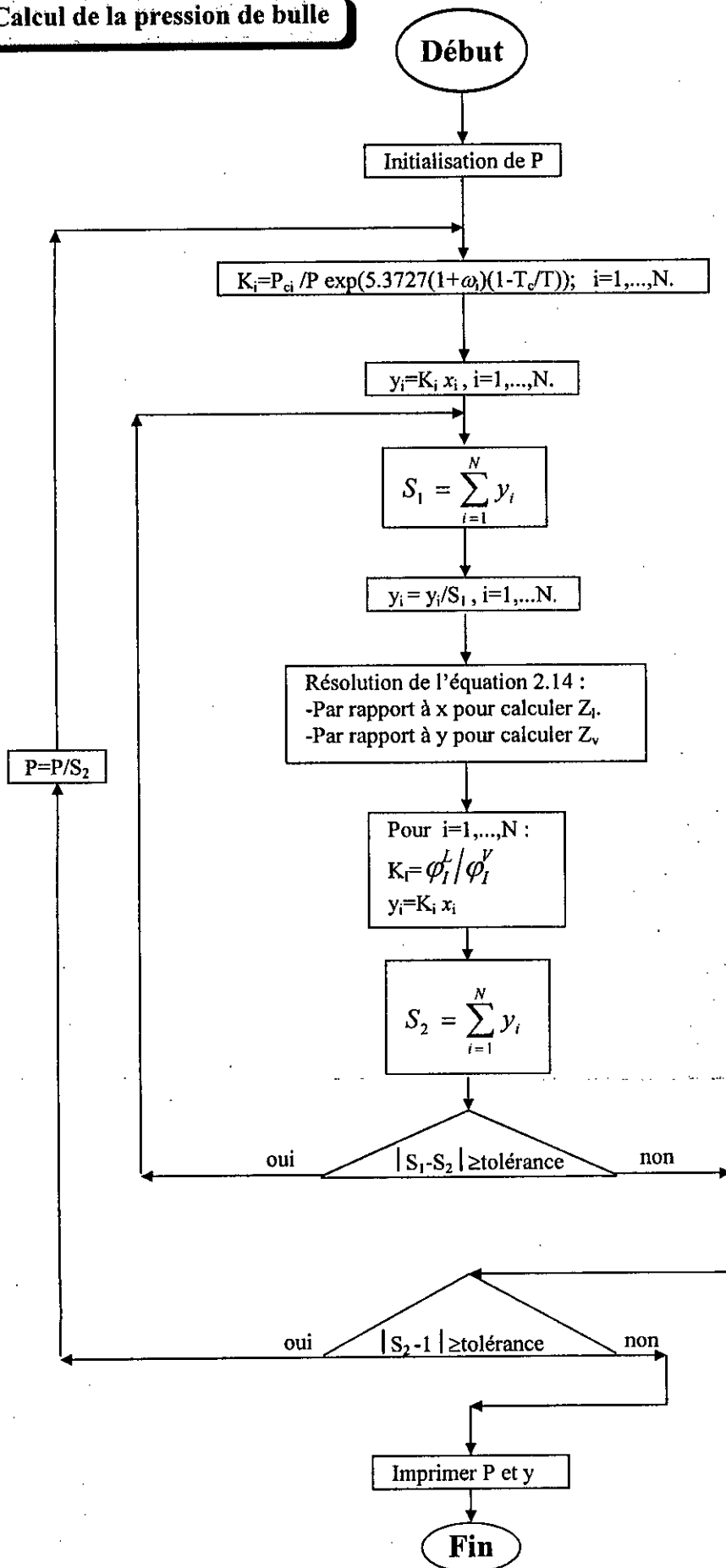
Annexe B

Organigrammes

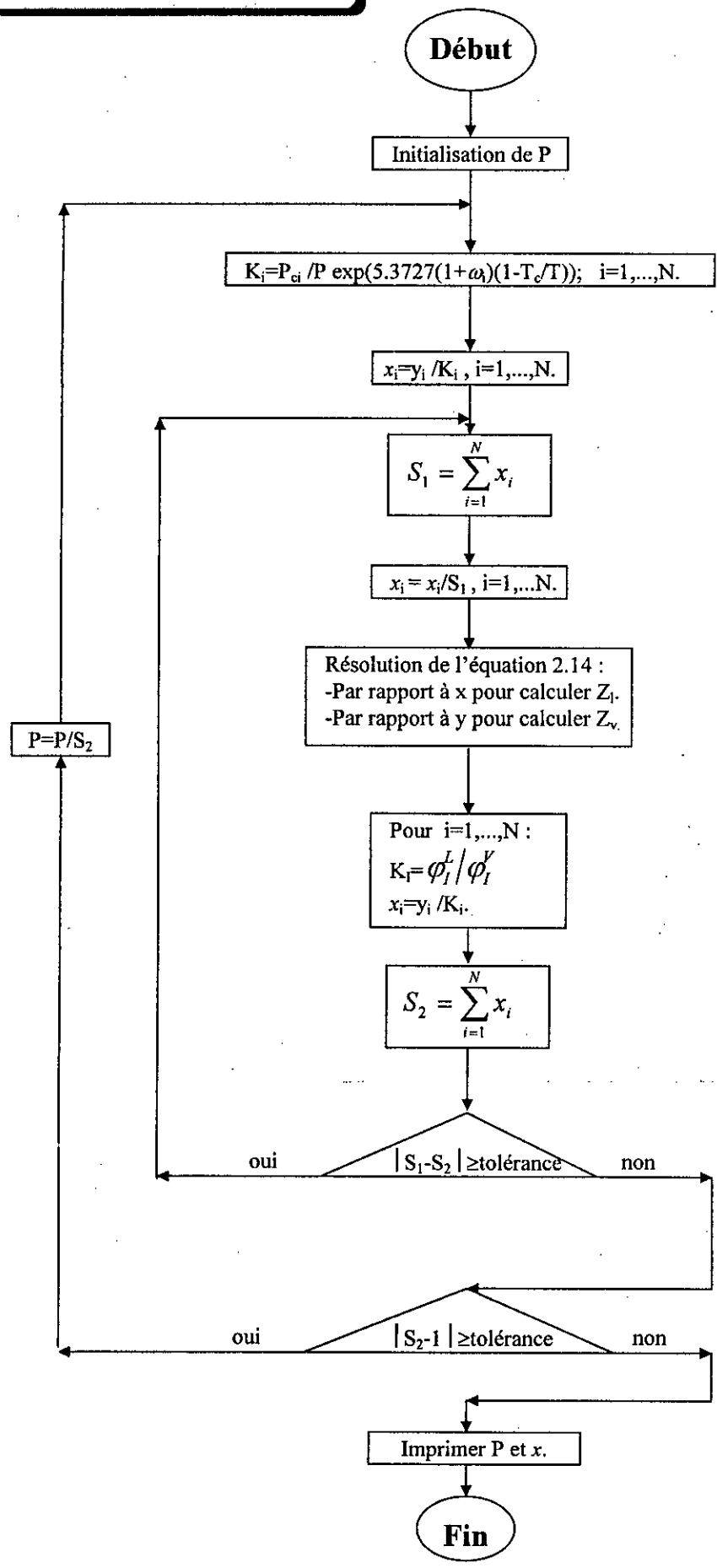
Calcul de la pression de saturation



Calcul de la pression de bulle



Calcul de la pression de rosée



Calcul du flash isotherme

