

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

2/96

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**APPLICATION DES ÉQUATIONS D'ÉTAT POUR
L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE PHASES DES
PÉTROLES BRUTS ALGERIENS :**

- Détermination des Courbes de Phase Enveloppe.
- Calcul des Propriétés Thermodynamiques.

Proposé par ;
M^r P^r C. E. CHITOUR

Etudié par :
M^{elle} BOUFADENE KARIMA
M^{elle} BOUGUERRA Lamia

Dirigé par :
M^r P^r C. E. CHITOUR
M^r S. SATOR
M^{me} F. SOUHI

PROMOTION
95 / 96

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

APPLICATION DES ÉQUATIONS D'ÉTAT POUR
L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE PHASES DES
PÉTROLES BRUTS ALGERIENS :

- Détermination des Courbes de Phase Enveloppe.
- Calcul des Propriétés Thermodynamiques.

Proposé par :
M^r P^r C. E. CHITOUR

Etudié par :
M^{elle} BOUFADENE KARIMA
M^{elle} BOUGUERRA Lamia

Dirigé par :
M^r P^r C. E. CHITOUR
M^r S. SATOR
M^{me} F. SOUHI

PROMOTION
95 / 96

Dédicaces,

*Nous dédions ce travail à la mémoire de notre
cher ami EL MEZOUA R MISSOUM, envers
qui nous gardons pour toujours une pieuse pensée.*

Karima B. et Lamia B.

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mes grand parents.

A ma grande mère Lyemna.

A mes parents que je ne remercierai jamais assez.

A mes oncles Hocine et Boudjemâa pour leurs soutiens et leurs aides.

A mes frères et Soeurs.

A toi Fazia.

A toute ma famille.

A tout mes ami (es).

Karima BOUJADENE

A mes très chers parents.

A mes soeurs et frères.

A mes nièces et neveux.

A toute ma famille.

A mes ami (es) et tous ceux qui me sont chers.

Lamia BOUGUERRA

REMERCIEMENTS

Ce projet a été réalisé au département de Génie chimique de l'École Nationale Polytechnique, dans le cadre des travaux du Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles, sous la direction de Monsieur le Professeur S. E. CHITOUR, dont les orientations et la bienveillante attention nous ont été d'un soutien essentiel; qu'il en soit vivement remercié.

Nous formulons par ces lignes aussi l'expression de notre profonde et sincère gratitude à Monsieur SATOR, pour l'assistance qu'il nous a fournie, pour ses orientations et ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à Madame SOUHI pour sa présence et ses conseils avisés.

Nos remerciements vont aussi à Madame DERRICHE, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury, ainsi qu' à Madame BENTAHAR et Monsieur BENEDDIR qui ont bien voulu accepter de participer à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

Nous tenons également à adresser nos profonds remerciements à nos familles et à tous nos ami (es) pour leur soutien moral et physique.

MERCI A TOUS.

في إيطار هذه الدراسة قد تم إختيار أربع معادلات الحالة المتطابقة مع المحروقات.

هذه المعادلات الحالة تم تطبيقها على كسور بترولية عريضة، المتحصل عليها عن طريق التقطير الهوائي لخمسة أنواع من البترول الخام الجزائري.

هذه الدراسة سمحت لنا حساب العديد من الخصائص الفيزيائية و منحنيات « طورغلاف » لإجتناى القيام بتجارب مخبرية صعبة التحقيق.

في الأخير قد تم إقتراح برنامج معلوماتي لترقب حالة توازن سائل - بخار.

Résumé :

Au cours de cette étude , un choix de quatre modèles d' équations d' état adopté au traitement des hydrocarbures a été fait.

Ces équations ont été alors appliquées à chacune des fractions pétrolières larges issues de la distillation TBP de cinq pétroles bruts Algériens.

Cet étude nous a permis d' évaluer un nombre important de propriétés physiques et de courbes de phase enveloppe, évitant ainsi des mesures expérimentales difficiles à réaliser.

Un programme de calcul a été proposé pour la prédiction des équilibres liquide - vapeur.

Abstract :

In this study, four PVT relations applied to hydrocarbons have been chosen.

Each of these equations have been applied to various petroleum cuts obtained from the TBP distillation of 5 different Algerian cruds.

This permitted to evaluate numerous physical properties as well as phase envelopes wich are difficult to obtain by experimental routes.

NOTATION

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Notations :

A : Energie libre de HELMHOLTZ
 C_p : Chaleur spécifique à pression constante
 C_v : Chaleur spécifique à volume constant
d : Densité
F : Débit de l'alimentation
 \bar{F} : Fugacité
G : Energie libre de GIBBS
H : Enthalpie
 K_{ij} : Coefficient d'interaction binaire
 K_1 : Constante d'équilibre
L : Débit de la phase liquide
M : Masse molaire
N : Nombre d'atome de carbone
P : Pression
R : Constante des gaz parfaits
S : Entropie
T : Température
U : Energie interne
V : Débit de la phase vapeur
V : Volume
V. G. C. : Viscosity - gravity - constant

V. G. F. : Viscosity - gravity - fonction
 x : Fraction molaire en phase liquide
X : Vecteur composition en phase liquide
y : Fraction molaire en phase vapeur
Y : Vecteur composition en phase vapeur
Z : Facteur de compressibilité
 ϕ : Coefficient de fugacité
 ω : Facteur acentrique
 ρ : Masse volumique
 L_n : Logarithme Néperien
Log : Logarithme décimale
exp : Fonction exponentielle

Indices :

* : État du gaz parfait
P : Famille des paraffines
N : Famille des naphthenes
A : Familles des aromatiques
V : La phase vapeur
L : La phase liquide
eb : Ébullition
c : Critique
r : Réduite.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

A- PARTIE THÉORIQUE



CHAP I - LES PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES DU PÉTROLE BRUT ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES.

- I-1- Introduction
- I-2- La température d'ébullition
- I-3- La distillation TBP
- I-4- La distillation ASTM
- I-5- La densité
- I-6- La masse molaire
- I-7- La composition
- I-8- La chaleur latente de vaporisation
- I-9- La chaleur spécifique
- I-10- Les propriétés critiques
- I-11- Le facteur acentrique.

CHAP II- LA THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE.

- II-1- Introduction
- II-2- Les principes de la thermodynamique
 - II-2-1- Le premier principe de la thermodynamique
 - II-2-2- Le deuxième principe de la thermodynamique
 - II-2-3- Le troisième principe de la thermodynamique
- II-3- Les fonctions thermodynamiques
- II-4- La détermination des propriétés thermodynamiques des systèmes P.V.T.
 - II-4-1- L'enthalpie
 - II-4-2- L'entropie
 - II-4-3- L'énergie interne
 - II-4-4- L'énergie libre de HELMHOLTZ
 - II-4-5- L'énergie libre de GIBBS
 - II-4-6- La fugacité.

CHAP III - LES ÉQUATIONS D'ÉTAT.



- III-1- Introduction
- III-2- Équation d'état des gaz parfaits
- III-3- La loi des états correspondants
 - III-3-1- Les corrélations à deux paramètres
 - III-3-2- Les corrélations à trois paramètres
- III-4- Les équations d'état non cubiques
 - III-4-1- Équation d'état du VIRIEL
 - III-4-2- Équation d'état de BENEDICT-WEBB-RUBIN
 - III-4-3- Équation d'état de STARLING-HAN
 - III-4-4- Équation d'état de LEE-KESLER
- III-5- les équations d'état cubiques
 - III-5-1- Équation d'état de VAN DER WAALS
 - III-5-2- Équation d'état de REDLICH-KWONG
 - III-5-3- Équation d'état de SOAVE-REDLICH KWONG
 - III-5-4- Équation d'état de PENG-ROBINSON
 - III-5-5- Les équations d'état par la méthode de contribution de groupe
- III-6- Application des équations d'état aux mélanges
 - III-6-1- Règle de mélange appliquées aux équations d'état cubiques
 - III-6-1-1- Règle de mélange conventionnelle
 - III-6-1-2- Règle de mélange de PANA GIOTO POULOS
 - III-6-2- Règle de mélange pour les différentes équations d'état
- III-7- Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état.

CHAP IV- LA CARACTÉRISATION DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES LARGES.

- IV-1- Introduction
- IV-2- La caractérisation RMN
- IV-3- La procédure de PEDERSEN
- IV-4- La procédure d'EDMISTER

CHAP V- LES ÉQUILIBRES LIQUIDE/VAPEUR.

- V-1- Introduction
- V-2- Bases thermodynamiques de l'équilibre liquide/vapeur
- V-3- Point de bulle, point de rosée
- V-4- Courbe de phase enveloppe

V-5- Flash isotherme

V-6- Méthode de calcul des équilibres de phases

V-6-1- Calcul du flash isotherme.



B- PARTIE NUMÉRIQUE

1- Choix des paramètres d'entrée et des équations utilisées

1-1- Les paramètres d'entrée

1-2- Les équations utilisées

2- Caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts

3- Distillation TBP des différents pétroles bruts

4- Décomposition de la fraction pétrolière large

5- Calcul des propriétés des pseudo-composés

6- Détermination de la courbe enveloppe et des courbes isotitres

6-1- Courbe de phase enveloppe

6-2- Courbes isotitres

6-3- Influence du choix du nombre de pseudo-composés sur le calcul des équilibres de phases

6-4- Calcul des courbes de phases enveloppe

7- Présentation du programme de calcul des équilibres de phases

7-1- Étape d'acquisition des données

7-2- Étape d'exploitation des données

8- Exploitation des résultats du programme

8-1- Diagramme enthalpique

8-2- Coordonnées du point critique du mélange

8-2-1- Calcul des coordonnées par extrapolation des courbes de phase enveloppe

8-2-2- Calcul des coordonnées par une méthode empirique

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les opérations de séparation classiques constituent une alternative importante dans l'industrie chimique, ainsi elles permettent la résolution de plusieurs problèmes en génie chimique et notamment dans l'industrie du raffinage.

Le calcul des équilibres liquide-vapeur est nécessaire pour le choix des procédés de séparation, mais ainsi le dimensionnement des équipements qui doivent être utilisés pour mettre en oeuvre ces procédés. Le calcul des équilibres de phases consiste essentiellement en la détermination de la courbe de saturation qui peut être établie à partir des manipulations expérimentales, seulement ces dernières ne sont pas souvent disponibles, ou sont difficiles à mettre en oeuvre.

Une nouvelle approche s'est développée ces dernières années, consistant à utiliser une équation d'état pour le calcul des équilibres de phases. Ceci permet d'appliquer un seul modèle aux deux phases (liquide-vapeur), par opposition au calcul des équilibres par les modèles de coefficients d'activité.

Les équations d'état permettent en plus d'estimer les propriétés thermodynamiques telles que: l'entropie, l'enthalpie, le facteur de compressibilité liquide et vapeur et l'enthalpie de vaporisation.

Dans la présente étude, nous nous proposons de minimiser ces manipulations au laboratoire, en adoptant une méthode de calcul des équilibres de phases et des propriétés thermodynamiques des fractions pétrolières à partir d'un nombre minimal de valeurs expérimentales.

Sur la base de l'utilisation des équations d'état et de corrélations, les plus pertinentes, pour l'estimation des propriétés des fractions pétrolières, nous allons étudier cinq pétroles brut algériens en déterminant certaines propriétés physiques, mais surtout en étudiant le comportement de chaque pétrole en fonction de la température et de la pression grâce à la détermination de leur courbes de phase enveloppe.



PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

Les propriétés fondamentales
du pétrole brut
et des fractions pétrolières

I-1 - INTRODUCTION :

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.

Différentes recherches ont été effectuées depuis plus d'une trentaine d'années, cela se rapporte à l'étude systématique de la composition des pétroles bruts du projet de recherche n°6 de l'American Petroleum Institut, leader mondial des études sur le pétrole.

Les pétroles bruts sont constitués essentiellement par des hydrocarbures de différentes structures moléculaires et ils contiennent parfois des impuretés diverses tels que le soufre, l'azote, l'oxygène sous différentes combinaisons, de l'eau, des sels en suspension, ainsi que des composés organométalliques à base de fer, de nickel, de vanadium, etc....

Les hydrocarbures présents dans les pétroles bruts sont classés en trois grandes familles:

*-Les paraffines sont des hydrocarbures saturés, subdivisés en deux groupes:

Paraffines normales ou à chaîne droite et les Iso-Paraffines ou les hydrocarbures saturés et ramifiés. Le nombre d'isomères possible des paraffines croît avec leur masse moléculaire.

*-Les naphtésènes sont des hydrocarbures saturés, comportant un ou plusieurs cycles de formule $C_n H_{2n+2-R}$ (R: nombre de cycle). Ces hydrocarbures sont les plus fréquents dans le pétrole brut, nous les rencontrons surtout sous forme d'hydrocarbures mixtes.

*-Les aromatiques sont classés en deux types:

Les hydrocarbures aromatiques qui ne comportent que des cycles aromatiques et des chaînes latérales paraffiniques, et des hydrocarbures naphténo-aromatiques qui comportent en plus des cycles aromatiques, on les trouve généralement dans les coupes lourdes.

I-2 - LA TEMPERATURE D'EBULLITION :

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

◇ a)- Les corps purs:

Pour un corps pur la température d'ébullition à une pression donnée est constante. A pression atmosphérique, on parle de température d'ébullition normale dont les valeurs sont données dans des tables.

La température d'ébullition des corps purs peut être estimée à partir des équations, parmi elles nous citons:

* EQUATION DE SUGDEN : [3]

$$T_{eb} = \frac{637.R_D^{1.47} + B}{P} \quad (1)$$

R_D et P sont des contributions de groupes de la fraction molaire et du parachor.

B : est une constants qui dépend de la famille chimique du composant.

* EQUATION DE STIEL ET THODOS : [3]

Cette équation est donnée pour les hydrocarbures aliphatiques saturés:

$$T_{eb} = 1209 - \frac{1163}{1+0.0742.N^{0.85}} \quad (2)$$

N : est le nombre d'atome de carbone.

* EQUATION DE RIAZI-AL SAHHAF: [24]

$$\ln(\theta_\infty - \theta) = a - b(Nc)^{2/3} \quad (3)$$

Qui peut se mettre également sous forme:

$$\ln(\theta_\infty - \theta) = a - bM^c \quad (4)$$

avec

θ : est une propriété telle que la température d'ébullition.

θ_∞ : est la valeur de la propriété quand $Nc \rightarrow \infty$.

M : est la masse moléculaire.

Les valeurs des constantes θ_∞ , a , b et c dépendent de la famille chimique de l'hydrocarbure. Elles sont données dans les tableaux.

TABLEAU n° 1 : Propriétés physiques pour les n-Alkanes.

θ	C no. range	constants in eq 2				abs av dev ^a	
		a_0	a	b	c	abs	%
T_F	C ₅ -C ₄₀	397	6.509 6	0.141 87	0.470	1.5	0.71
T_b	C ₅ -C ₄₀	1070	6.982 91	0.02013	2/3	0.23	0.04
S	C ₅ -C ₁₀	0.85	82.227 93	89.823 01	0.01	0.000 9	0.12
d_{20}	C ₅ -C ₄₀	0.859	88.013 79	85.744 6	0.01	0.000 3	0.04
l	C ₅ -C ₄₀	0.2833	87.659 3	86.621 67	0.01	0.000 03	0.002
$T_{br} = T_v/T_c$	C ₅ -C ₂₀	1.15	-0.419 66	0.024 36	0.58	0.14	0.027
$-P_c$	C ₅ -C ₂₀	0	4.657 57	0.134 23	0.5	0.14	0.78
d_c	C ₅ -C ₂₀	0.26	-3.505 32	1.5×10^{-6}	2.38	0.002	0.83
$-w$	C ₅ -C ₂₀	0.3	-3.068 26	-1.049 87	0.2	0.008	1.2
v	C ₅ -C ₂₀	33.2	5.295 77	0.616 53	0.32	0.05	0.25

TABLEAU n° 2 : Propriétés physiques pour les Alkylcyclo-hexanes.

θ	C no. range	constants in eq 2				abs av dev ^a	
		a_0	a	b	c	abs	%
T_F	C ₇ -C ₂₀	360	6.559 42	0.046 81	0.7	1.3	0.7
T_b	C ₆ -C ₂₀	1100	7.002 75	0.019 77	2/3	1.2	0.29
S	C ₆ -C ₂₀	0.846	-1.515 18	0.051 82	0.7	0.0014	0.07
d_{20}	C ₆ -C ₂₁	0.84	-1.584 89	0.050 96	0.7	0.0005	0.07
l	C ₆ -C ₂₀	0.277	-2.455 12	0.056 36	0.7	0.0008	0.06
$T_{br} = T_v/T_c$	C ₆ -C ₂₀	1.032	-0.110 95	0.136 3	0.4	2	0.3
$-P_c$	C ₆ -C ₂₀	0	12.310 7	5.533 66	0.1	0.15	0.5
$-d_c$	C ₆ -C ₂₀	-0.15	-1.861 06	0.006 62	0.8	0.0018	0.7
$-w$	C ₇ -C ₂₀	0.6	-5.008 61	-3.048 68	0.1	0.005	1.4
v	C ₆ -C ₂₀	31	2.548 26	0.007 59	1	0.17	0.6

TABLEAU n° 2 : Propriétés physiques pour les Alkyl benzenes.

θ	C no. range	constants in eq 2				abs av dev ^a	
		a_0	a	b	c	abs	%
T_F	C ₆ -C ₄₂	375	6.535 99	0.049 12	2/3	0.88	0.38
T_b	C ₆ -C ₄₂	1015	6.910 62	0.022 47	2/3	0.69	0.14
$-S$	C ₆ -C ₂₀	-0.8562	224.725 7	218.518	0.01	0.0008	0.1
$-d_{20}$	C ₆ -C ₄₂	-0.854	238.791	232.315	0.01	0.0003	0.037
$-l$	C ₆ -C ₄₂	-0.2829	137.0918	135.433	0.01	0.0001	0.008
$T_{br} = T_v/T_c$	C ₆ -C ₂₀	1.03	-0.298 75	0.068 14	0.5	0.83	0.12
$-P_c$	C ₆ -C ₂₀	0	9.779 68	3.075 55	0.15	0.22	0.7
$-d_c$	C ₆ -C ₂₀	-0.22	-1.430 83	0.127 44	0.5	0.002	0.8
$-w$	C ₆ -C ₂₀	0	-14.97	-9.483 45	0.08	0.003	0.68
v	C ₆ -C ₂₀	30.4	1.982 92	-0.014 2	1.0	0.4	1.7

Source : Ind. Eng. chem. Res. 1995, page 4146.

I-3 - LA DISTILLATION TBP:

La distillation TBP est une opération fondamentale de séparation dans l'industrie pétrolière, elle permet de tirer des conclusions sur la nature du pétrole brut et de définir les éventuels schémas de valorisation.

C'est une distillation en discontinue, fractionnée, dont la sélectivité permet d'obtenir en tête de colonne des constituants d'un mélange en fonction de leurs températures d'ébullitions.

Au cours de la distillation TBP, les vapeurs issues de la vaporisation d'un échantillon de pétrole brut passent dans la colonne où elles rencontrent le liquide servant de reflux, s'enrichissant à son contact en produits légers, et abandonnant les produits plus lourds qui se condensent et redescendent dans la colonne.

Les vapeurs ainsi enrichies en produits légers, passent en tête de colonne où elles sont condensées, une partie du liquide obtenue constitue le distillat, l'autre partie retourne à la colonne pour constituer le reflux.

Les fractions sont recueillies tous les quatre à cinq degrés celsius à pression atmosphérique jusqu'à ce que la température atteigne le début du cracking du résidu, on a alors recours à une distillation sous vide.

La distillation TBP n'est pas normalisée, son but est d'obtenir les courbes températures d'ébullitions des produits en fonction du pourcentage distillé cumulé exprimé en poids ou en volume. Pour un mélange constitué d'un nombre limité de constituants, la courbe est formée d'une succession de paliers horizontaux. La longueur de chaque palier étant proportionnelle à la concentration du corps pur bouillant à cette température du mélange. Pour le pétrole brut, la succession de paliers n'est pas visible car il y a une très grande gamme de composants dont les températures d'ébullitions sont voisines et la courbe est en fait une courbe continue.

I-4 - LA DISTILLATION ASTM:

La distillation ASTM permet de prévoir le comportement globale d'un pétrole brut durant la distillation TBP, elle fournit à l'utilisateur de précieux renseignements sur la composition d'un produit pétrolier. Cet essai est régit par des normes et présente l'avantage d'être rapide.

L'appareillage consiste en un ballon de 100cc, chauffé sous pression atmosphérique. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube baignant dans un mélange d'eau et de la glace puis recueillies dans une éprouvette graduée.

L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie du tube, puis les températures correspondantes à la distillation de chaque échantillon.

En fin de distillation, la température décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides dans le ballon. Le maximum de température correspond au point final de cette distillation. Les résultats sont portés sur un diagramme ayant en coordonnées les températures d'ébullition et en abscisses les pourcentages distillés.

I-5 - LA DENSITE :

La densité mesurée à la température T est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à 4°C, elle est notée par d_4^t .

La densité standard se mesure à 20°C, elle se calcule par la formule suivante:

$$d_4^{20} = d_4^t \pm a(t - 20) \quad (8)$$

où:

a: est un coefficient dépendant de la densité.

Les pays Anglo-saxons utilisent la spécific-gravity Sg, elle est définie par deux températures standards identiques, soit 60°F.

L'American petroleum institut définit le degré API défini par l'expression:

$$API = \frac{141.5}{Sg \frac{60}{60} ^\circ F} - 131.5 \quad (9)$$

La détermination expérimentale de cette propriété peut être effectuée par des aéromètres, des pycnomètres et des densimètres.

◇ a) Corps purs:

L'estimation de la densité des corps purs peut se faire par plusieurs méthodes :

* Connaissant une propriété (exemple T_{eb}), des nomogrammes construits pour les différentes familles permettent de la déterminer. [8], [9], [10].

* Connaissant la specific-gravity à 60°F, elle peut être calculée par l'abaque de la figure n° (1)

◇ b) Mélange de corps purs:

La densité est une propriété additive, elle est donnée par la règle:

$$d_m = \sum x_i d_i \quad (10)$$

où:

d_i : densité du constituant i et x_i sa fraction molaire. [8]

◇ c) Fractions pétrolières:

L'abaque représentée sur la figure n° (1) donne aussi la densité pour les fractions pétrolières dans un très large intervalle de température.

La règle d'additivité des densités des fractions peut être utilisée en connaissant la composition de la fraction:

$$d = X_P d_P + X_N d_N + X_A d_A \quad (11)$$

I-6 - LA MASSE MOLLAIRE :

La masse molaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance, elle est définie comme étant la masse d'une mole de molécule de cette substance.

Expérimentalement sa détermination peut se faire par plusieurs méthodes, parmi les plus connues nous citerons: La cryoscopie, l'ébullioscopie et la spectrométrie de masse.

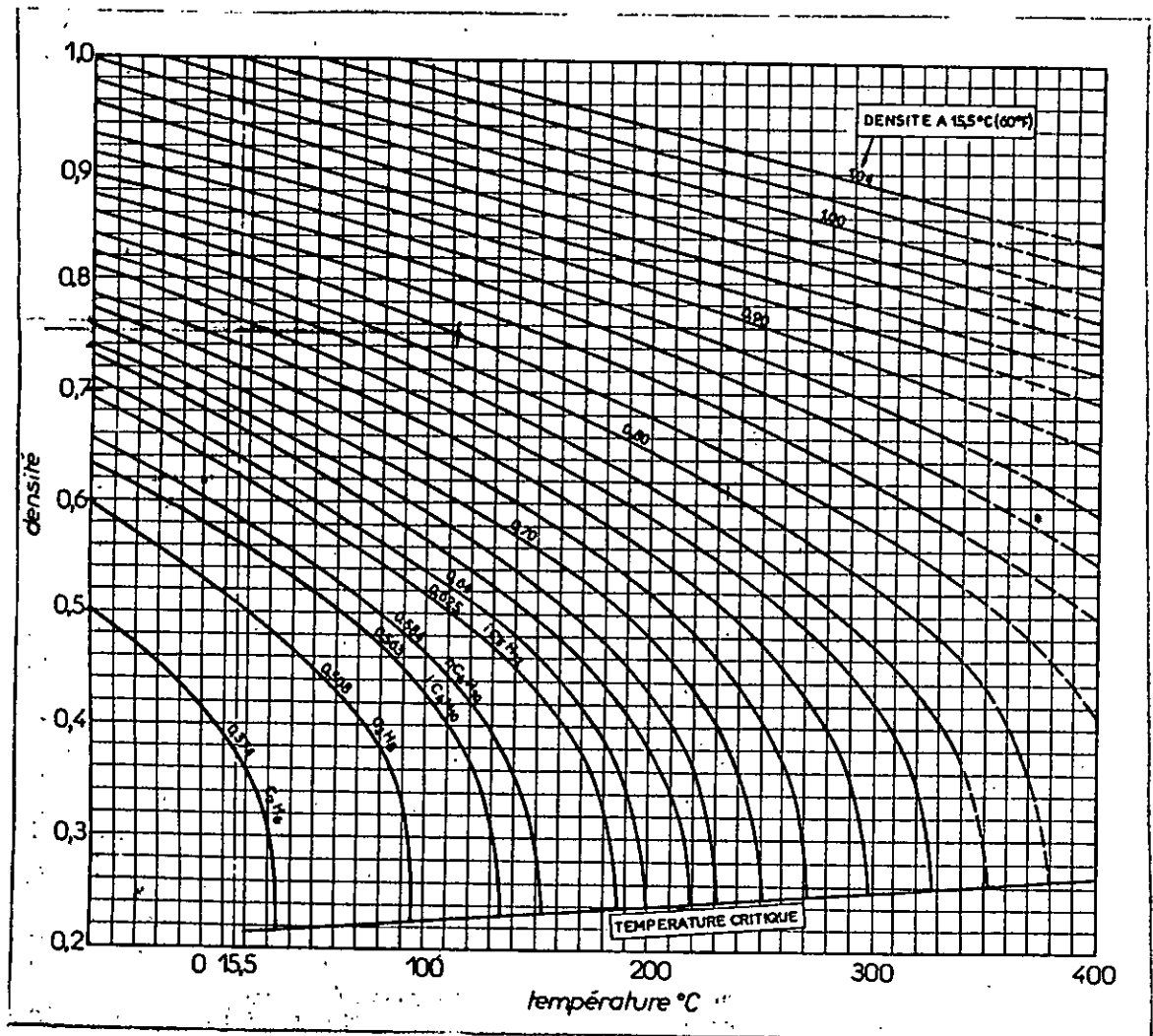


Figure n° 1 : Variation de la densité des hydrocarbures ou fraction paraffinique à l'état liquide, en fonction de la température.
 [1] page 80.

◇ a) Les corps purs:

La masse molaire du corps pur peut être déterminée par la connaissance de sa formule brut. De plus des abaques ont été établis pour les hydrocarbures purs.

◇ b) Mélange de corps purs:

La masse molaire est une propriété additive, elle peut être calculée par la formule suivante:

$$M = \sum x_i M_i \quad (12)$$

x_i : la fraction molaire du constituant i ,

M_i : la masse molaire du constituant i :

◇ c) Les fractions pétrolières:

La masse molaire d'une fraction pétrolière peut être estimée moyennant l'une des méthodes suivantes:

**** A partir des corrélations:**

* Corrélation de RIAZI: [4]

$$M = 204.38 [Teb]^{0.118} [Sg]^{1.88} \exp[0.00218Teb] \exp[-3.07Sg] \quad (13)$$

où:

Teb: en °R

Sg: spécifique gravity 60°/60°F

* Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1980): [11]

$$M = 4.5673 \cdot 10^{-3} - (Teb)^{2.1962} (Sg)^{-1.0164} \quad (14)$$

où:

Teb : en °R

L'intervalle de température est compris entre 100 et 850°F.

* Corrélation de PENN-STATE: [15] [19]

$$M = 1.435 \cdot 10^{-5} \frac{[Teb]^{2.3776}}{[Sg]^{0.9371}} \quad (15)$$

où:

Teb: en Rankine

**** Corrélation de LEE-KESLER: [4] [18]**

$$M = -12270.6 + 9486 S_g + (4.6523 - 3.3287 S_g) T_{eb} + (1 - 0.77084 S_g^2) (1.3437 - 720.8/T_{eb}) (10^7 / T_{eb}) + (1 - 0.80882 S_g + 0.02226 S_g^2) (1.8828 - 181.98/T_{eb}) (10^{12} / T_{eb}^3) \quad (16)$$

ou : T_{eb} : en R

Cette corrélation est valable pour des fractions légères: $T_{eb} < 800^\circ\text{F}$.

*** A partir du diagramme KUOP: [1] [12]**

Connaissant la densité et la température d'ébullition, le diagramme figure n° (2) peut donner la masse molaire.

*** A partir de la connaissance de la composition de la fraction pétrolière:**

En utilisant l'additivité des propriétés des fractions:

$$M = M_P X_P + M_N X_N + M_A X_A \quad (17)$$

I-7 - LA COMPOSITION:

L'identification des composés présents dans le pétrole brut s'avère une tâche difficile, voir impossible. On se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures moyennant des méthodes de calcul qui nécessitent seulement la connaissance d'un petit nombre de caractéristiques physiques.

Parmi ces méthodes on citera :

*** Méthode n d PA: [1]**

$$\%CA = 1039.4 n - 470.4 d - 0.315 PA - 1094.3 \quad (18)$$

$$\%CN = -1573.3 n + 840.15 d - 0.4619 PA + 1662.2 \quad (19)$$

$$\%CP = 100 - (\%CA + \%CN) \quad (20)$$

avec :

n: indice de réfraction.

d: densité.

PA: point d'Aniline.

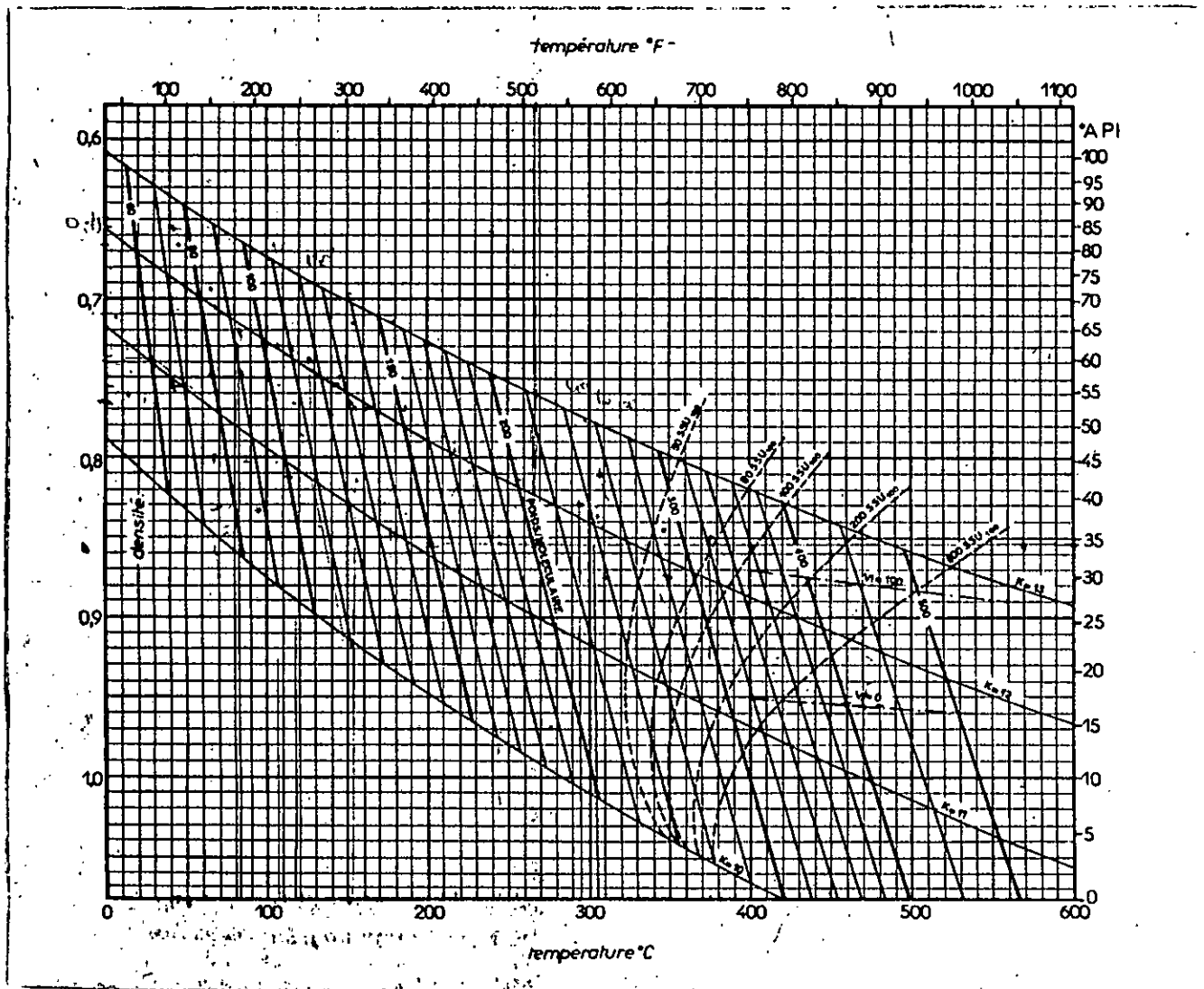


Figure n° 2 : Courbe iso-propriétés de diagramme du facteur de caractérisation. [1] page 49.

* Méthode de RIAZI-DAUBERT 1: [12]

En moyennant deux paramètres : Ri et VGF pour les fractions légères ($M < 200$) et Ri et VGC pour les fractions visqueuses ($M > 200$), la composition des fractions pétrolières peut être déterminé par:

Pour les fractions légères:

$$X_p = -23.94 + 24.21 Ri - 1.092 VGF \quad (21)$$

$$X_N = 41.14 - 39.43 Ri + 0.627 VGF \quad (22)$$

$$X_A = -16.20 + 15.22 Ri + 0.465 VGF \quad (23)$$

Pour les fractions visqueuses:

$$X_p = -9 + 12.53 Ri - 4.228 VGC \quad (24)$$

$$X_N = 18.66 - 19.90 Ri + 2.973 VGC \quad (25)$$

$$X_A = -8.66 + 7.37 Ri + 1.255 VGC \quad (26)$$

* Méthode de RIAZI-DAUBERT 2: [5],[6]

Pour les fractions légères ($M < 200$):

$$X_p = 257 - 287.7 SPGR + 2.876 \frac{C}{H} \quad (27)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 m \quad (28)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (29)$$

Pour les fractions visqueuses ($M > 200$):

$$X_p = 198.42 + 0.74855 Ri - 19.966 \frac{C}{H} \quad (30)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 Ri + 6.8048 \frac{C}{H} \quad (31)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (32)$$

avec :

$$n = 1.4750 + \frac{m}{M} \quad (33)$$

I-8 - LA CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION:

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance ou à une molécule liquide pour la vaporiser à une température donnée, elle est définie comme étant la différence entre l'enthalpie de la vapeur et celle du liquide à une température et une pression données.

◇ a) Les corps purs:

La chaleur latente des corps purs peut être estimée par les méthodes suivantes:

**** Méthode de MAXWELL: [1]**

* Pour les hydrocarbures paraffiniques, MAXWELL a établi des abaques donnant les chaleurs latentes de vaporisation en fonction de leur pression de vapeur.

* Pour les hydrocarbures non paraffiniques, MAXWELL propose la règle suivante:

Un composé inconnu aura la même chaleur molaire de vaporisation qu'une paraffine de même masse molaire prises toutes deux à la même pression réduite.

**** A partir de corrélation:***** Equation de CLAPEYRON:[14]**

$$\Delta H_v = RT [- \ln P + Cste] \quad (34)$$

*** Equation de PITZER:[4] [14]**

$$\frac{\Delta H_v}{RT} = 7.08 [1 - Tr]^{0.354} + 10.95 \omega [1 - Tr]^{0.456} \quad (35)$$

avec: $0.6 \leq Tr < 1.0$

et ΔH_v : exprimée en cal/g.mole.

*** Equation de REIDEL:[23] [14]**

$$\Delta H_v = 1.093 RT_c \left[T_{br} \frac{\ln(P_c) - 1}{0.93 - T_{br}} \right] \quad (36)$$

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

*** Equation de CHEN: [14]**

$$\Delta H_v = RT_c T_{br} \left[\frac{3.978 T_{br} - 21.861 - 1.555 \ln P_c}{1.07 - T_{br}} \right] \quad (37)$$

◇ b) Mélange de corps pur:

La chaleur latente de vaporisation des mélanges se détermine par la règle d'additivité:

$$\Delta H_v = \sum X_i \Delta H_{vi} \quad (38)$$

où :

ΔH_v : chaleur latente molaire du composant i .

X_i : la fraction molaire du composant i .

◇ c) Les fractions pétrolières:

La chaleur latente de vaporisation des fractions pétrolières peut être estimée à partir :

** - Des abaques de MAXWELL avec la T_{mv} comme point d'ébullition normal et la pression pseudo-critique pour la détermination de la pression réduite. [1] [12]

** - Des corrélations:

* - Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1980): [11]

$$\Delta H_v = 8.48585 (T_{eb})^{1.1347} (S_g)^{0.0214} \quad (39)$$

Cette corrélation est valable pour les fractions légères dans le domaine de température d'ébullition compris entre 100 et 850°F.

* - Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1987): [17]

$$\Delta H_v = 8.20613 (T_{eb})^{1.14086} (S_g)^{0.77089E-3} \quad (40)$$

Cette équation est valable pour T_{eb} entre 80 et 650°F et pour M entre 70 et 300.

ΔH_v en BTu / lbmoles et T_{eb} en Rankine.

** - Connaissant la composition de la fraction, la loi d'additivité classique peut être utilisée. [12]

$$\Delta H_v = \Delta H_{vp} X_p + \Delta H_{v_N} X_N + \Delta H_{v_A} X_A \quad (41)$$

I-9 - LA CHALEUR SPECIFIQUE:

La chaleur spécifique d'une substance est définie comme étant la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme de cette substance pour élever sa température de 1°C.

La mesure de cette grandeur est très importante lors du calcul des quantités de chaleur nécessaires pour le chauffage et le refroidissement d'un produit suivant les conditions dans lesquelles se produit l'élévation de la température.

On définit la capacité calorifique à pression constante (C_p) et à volume constant (C_v):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (42)$$

et

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (43)$$

où:

H : enthalpie du système.

U : énergie interne du système.

◇ a) Les corps purs: [12]

** Pour les gaz parfaits : Les deux capacités calorifiques sont reliées par la relation:

$$c_p = c_v + R \quad (44)$$

** Pour les gaz réels et pour des températures comprises entre 300 et 1500°Kelvin, la capacité calorifique à pression constante est donnée par l'équation suivante:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (45)$$

a, b, c: des constantes dépendantes de la nature des gaz.

** Pour les pressions plus élevées, plusieurs corrélations basées sur la loi des états correspondants permettent de déterminer la chaleur spécifique.

** Pour les liquides: C'est une fonction pratiquement linéaire de la température, elle dépend de la densité et la nature des composés.

En général les valeurs de cette grandeur sont tabulées ou données sous forme d'abaques en fonction de la température. figure n°(3)

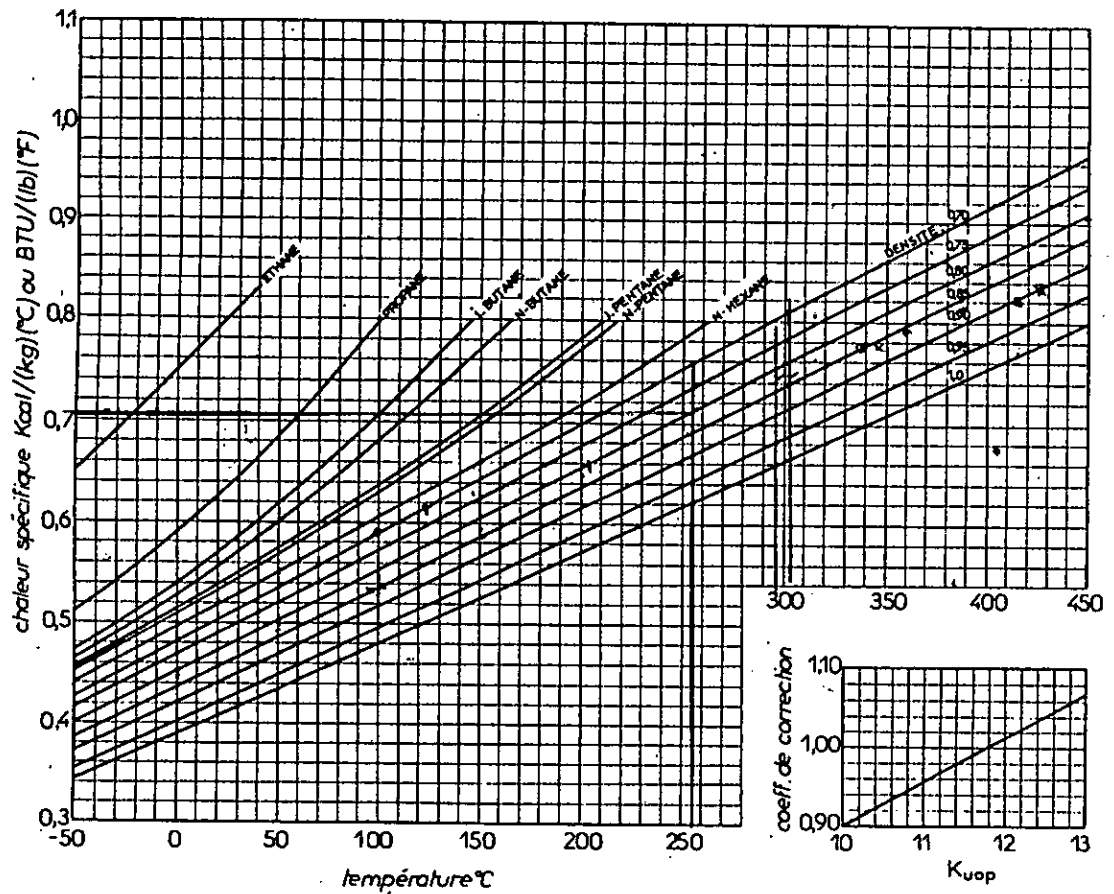


Figure n° 3 : Chaleur spécifique des hydrocarbures et fraction pétrolières liquides. [1] page 86.

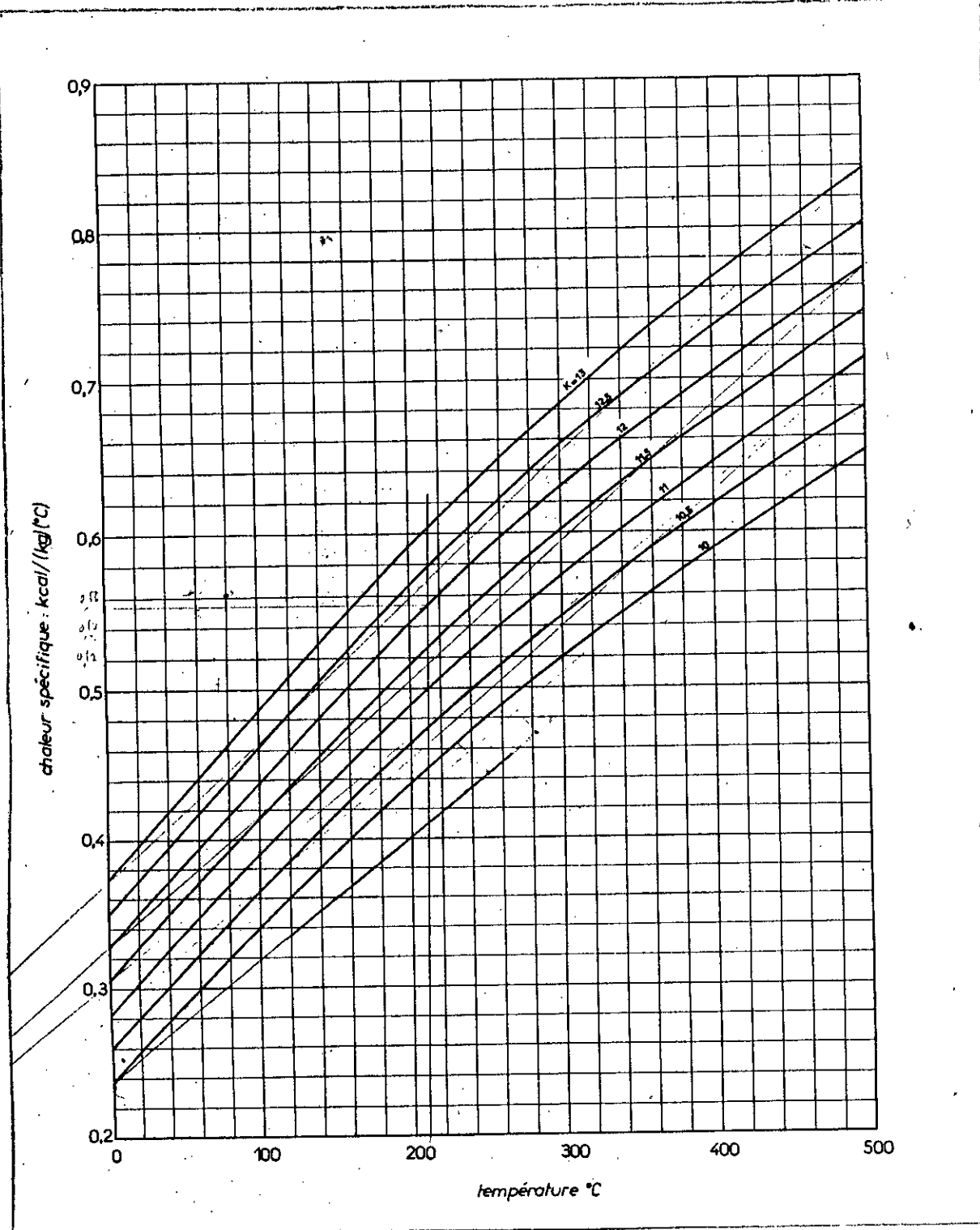


Figure n° 4 : Chaleur spécifique des fractions pétrolières gazeuses sous 0 - 1 atm. [1] page 88.

◇ b) Mélange de corps purs:

La chaleur spécifique est une propriété additive, elle se calcule par la règle suivante:

$$c_{P m} = \sum_i x_i c_{P i} \quad (46)$$

où:

x_i : représente la fraction molaire du constituant i.

$c_{P i}$: chaleur spécifique du constituant i.

◇ c) Les fractions pétrolières:

La détermination de la chaleur spécifique des fractions pétrolières peut se faire à partir de:

• Des corrélations:

** Corrélation de FALLON et WATSON: [12], [20]

Pour les fractions pétrolières et pour $Tr \leq 0.85$, la chaleur spécifique est donnée par:

$$c_p = [(0.355 + 0.128 \cdot 10^{-2} \text{ API}) + (0.503 + 0.11710^{-2} \text{ API})10^{-3} T][0.05 \text{ Kuop} + 0.41] \quad (47)$$

c_p : exprimée en BTU / LB et T en °C

** Corrélation de LEE-KESLER: [25]

Cette corrélation donne la chaleur spécifique des vapeurs par l'équation donnée sous la forme:

$$c_p = a + b \cdot \text{Kuop} - (c + d \cdot \text{kuop} + e \cdot \text{kuop}^2)10^{-4} T - F T^2 - CF[g + i \cdot \text{Sg} - (j - m \text{Sg})(10^{-4} T) + (n + p \text{Sg})10^{-7} T^2] \quad (48)$$

avec:

$a = -0.32646$; $b = 0.02678$; $c = 1.3892$; $d = -1.2122$; $e = 0.03803$;

$g = 0.084773$; $i = -0.080809$; $j = 2.1773$; $n = -2.0826$; $m = 0.78649$;

$F = 1.5393$

$p = -0.70423$

$$CF = \left[\left(\frac{12.5}{\text{Kuop} - 1} \right) \left(\frac{10}{\text{Kuop} - 1} \right) 100 \right]^2 \quad (49)$$

**** Corrélation de WATSON-NELSON: [16]**

Pour les fractions à l'état gazeux et à température comprise entre 0 et 1400°F.

$$c_p = (0.045 \cdot Kuop + 0.233) + (0.44 + 0.01777 \cdot Kuop) 10^{-3} \cdot T - 0.153 10^{-6} \cdot T^2 \quad (50)$$

• **A partir des abaques : [13]**

La chaleur spécifique est donnée pour les fractions liquides figure n° (3), et pour les fractions gazeuses figure n° (4).

***A partir de la connaissance de la composition de la fraction:**

$$c_p = (c_p)_P X_P + (c_p)_N X_N + (c_p)_A X_A \quad (51)$$

I-10 - LES PROPRIETES CRITIQUES:

L'état critique est un état où il n'est plus possible de distinguer le liquide de la vapeur, le point critique d'un corps pur est le point limite supérieure de la courbe de tension de vapeur, au delà duquel le changement de phases n'est plus observé, il correspond à l'identité parfaite des propriétés du liquide et de la vapeur.

◇ **a) Les corps purs:**

Les propriétés critiques des hydrocarbures purs sont généralement tabulées.

Plusieurs équations permettent aussi leurs déterminations en fonction de la température d'ébullition, de la masse moléculaire et de la spécifique gravity, parmi celle-ci:

**** Méthode de WATANAZIRI et de AL(1985): [27]**

$$\ln T_c = -9.3906 \cdot 10^4 \cdot T_{eb} + 0.03095 \cdot \ln M + 1.11067 \cdot \ln T_{eb} +$$

$$M(0.07815 \cdot Sg^{0.5} - 0.061061 \cdot Sg^{1/3} - 0.016943 \cdot Sg) \quad (52)$$

$$\ln P_c = 3.9543 + 0.70682 \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{0.8} - 4.84 \left(\frac{M}{T_c}\right) - 0.15919 \left(\frac{T_{eb}}{M}\right) \quad (53)$$

$$\ln V_c = 80.4479 - 129.8083 Sg + 63.1750 Sg^2 - 13.175 Sg^3 + 1.10108 \ln M + 42.1958 \quad (54)$$

avec:

M: masse molaire.

Tc: température critique en Kelvin.

Vc: volume critique en cm³/g.mole.

Teb: Température d'ébullition en Kelvin.

** Méthode de LYDERSEN: [14]

$$T_c = T_{eb} [0.567 + \Delta T - (\Delta T)^2]^{-1} \quad (55)$$

$$P_c = M [0.34 + \Delta P]^{-2} \quad (56)$$

$$V_c = 40 + \Delta V \quad (57)$$

$$Z_c = \frac{1}{3.43 - 0.0067 \Delta H_v} \quad (58)$$

avec:

T_c en Kelvin.

P_c en Atm.

V_c en $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$.

ΔH_v en Kcal / g mole.

ΔT , ΔP et ΔV sont des incréments calculés par sommation des groupements d'atomes.

** Méthode de RIEDEL: [22]

$$V_c = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) [3.72 + 0.26(\alpha_c - 7)]^{-1} \quad (59)$$

avec:

$$\alpha_c \text{ est le facteur de REID} = \left[1 + \frac{\left(\frac{T_{eb}}{T_c} \right) \cdot \ln P_c}{1 - \left(\frac{T_{eb}}{T_c} \right)} \right] \quad (60)$$

ou

P_c : en Atm.

T_{eb} : en Kelvin.

V_c : en $\text{cm}^3 / \text{g.mole}$.

◇ b) Les mélanges des corps purs:

Un mélange de corps purs ou une fraction pétrolière peut être assimilé à un hydrocarbure pur fictif, caractérisé par sa température d'ébullition normale T_{mav} , possédant une courbe de tension de vapeur qui est limitée par un point critique, situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur et du lieu des points critiques des

hydrocarbures paraffiniques, ce point critique est appelé point pseudo-critique du mélange.

**** Méthode de KAY:**

Cette méthode permet de calculer les propriétés pseudo-critiques des mélanges de composition connue:

$$T_{pc} = \sum_i x_i \cdot T_{ci} \quad (61)$$

$$P_{pc} = \sum_i x_i \cdot P_{ci} \quad (62)$$

avec:

x_i : est la fraction molaire du constituant i .

T_{ci} et P_{ci} : sont la température et la pression pseudo-critiques du constituant i .

**** Corrélation de LI: [31]**

LI a estimé la température critique du mélange par:

$$T_{CT} = \sum_j \phi_j T_{Cj} \quad (63)$$

telle que :

$$\phi_j = \frac{y_j V_{c,j}}{\sum_i y_i V_{ci}} \quad (64)$$

avec :

y_j : est la fraction molaire du composé j .

V_{cj} : est le volume critique du composé j .

T_{CT} : est la température critique vraie du mélange.

**** Corrélation de KREGLEWSKI et KAY : [31]**

$$P_{CT} = P^* \left[1 + (5.808 + 4.93 \omega) \left(\frac{T_{CT}}{T^*} - 1 \right) \right] \quad (65)$$

telle que :

$$V_{12}^* = \frac{\left[(V_1^*)^{1/3} + (V_2^*)^{1/3} \right]^3}{8} \quad (66)$$

$$V^* = V_{12}^* y_1 + V_{12}^* y_2 + (2V_{12}^* - V_1^* - V_2^*) y_1 y_2 \quad (67)$$

$$\frac{T_{C1}}{(V_1^*)^{1/3}} \theta_1 + \frac{T_{C2}}{(V_2^*)^{1/3}} \theta_2 + \left(\frac{2T_{12}^*}{(V_{12}^*)^{1/3}} - \frac{T_{C1}}{(V_1^*)^{1/3}} - \frac{T_{C2}}{(V_2^*)^{1/3}} \right) \theta_1 \theta_2] (V^*)^{1/3} \quad (68)$$

$$T_{12}^* = \frac{2(V_{12}^*)^{1/3}}{\frac{(V_1^*)^{1/3}}{T_{C1}} + \frac{(V_2^*)^{1/3}}{T_{C2}}} \quad (69)$$

$$\theta_1 = \frac{y_1 (V_1^*)^{2/3}}{y_1 (V_1^*)^{2/3} + y_2 (V_2^*)^{2/3}} \quad (70)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 \quad (71)$$

$$\omega = \omega_1 \theta_1 + \omega_2 \theta_2 + (2\omega_{12} - \omega_1 - \omega_2) \theta_1 \theta_2 \quad (72)$$

$$\omega_{12} = \frac{2}{\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\omega_2}} \quad (73)$$

et:

$$P^* = \frac{T^*}{(V^*)^{1/3}} \cdot \frac{P_{C1}\theta_1 + P_{C2}\theta_2}{\frac{T_{C1}\theta_1}{(V_1^*)^{1/3}} + \frac{T_{C2}\theta_2}{(V_2^*)^{1/3}}} \quad (74)$$

avec :

V_i^* : est le volume du composé i à une température $T_r = 0.6$.

y_1 et y_2 : sont les fractions molaires.

ω : est le facteur acentrique.

◇ c) Les fractions pétrolières:

**** Corrélation de RIAZI-DAUBERT (1980)**

$$T_c = 24.2787 (T_{eb})^{0.58848} (S_g)^{0.3596} \quad (75)$$

$$P_c = 3.12281 (T_{eb})^{-2.3125} (S_g)^{2.3201} \quad (76)$$

$$V_c = 7.5214 \cdot 10^5 (T_{eb})^{0.2896} (S_g)^{0.7666} \quad (77)$$

avec

T_c , P_c et V_c : sont les propriétés critiques en R, Ft³/Lb et Psia.

T_{eb} : est la température d'ébullition en R.

Ces équations sont valables pour $100 \leq T_{eb} \leq 850$ °F.

** Corrélation de CAVETT : [4]

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693 T_{eb} - 0.1083400 \cdot 10^{-2} (T_{eb})^2 - 0.89212579 \text{ API } T_{eb} + 0.38890584 \cdot 10^6 (T_{eb})^3 + 0.5309492 \cdot 10^5 \text{ API } (T_{eb})^2 + 0.327116 \cdot 10^7 (\text{API } T_{eb})^2 \quad (78)$$

$$\text{Log } P_c = 2.8290406 + 0.94120109 \cdot 10^6 T_{eb} - 0.30474745 (T_{eb})^2 - [0.2087611 \cdot 10^{-4} \text{ API } T_{eb} + 0.15184103 \cdot 10^{-8} (T_{eb})^3 + 0.11047899 \cdot 10^{-7} \text{ API } (T_{eb})^2 - 0.48271599 \cdot 10^{-7} (\text{API})^2 T_{eb} + 0.1349619 \cdot 10^{-9} (\text{API } T_{eb})^2] \quad (79)$$

avec :

T_c et T_{eb} en R.

P_c en Atm.

** Corrélation de LEE-KESLER : [4]

$$T_c = 341.7 + 811.0 S_g + (0.4244 + 0.1174 S_g) T_{eb} + (0.4669 - 3.2623 S_g) \frac{10^5}{T_{eb}} \quad (80)$$

$$\text{Ln } P_c = 8.3634 - \frac{0.0566}{S_g} - [0.24244 + \frac{2.2898}{S_g} + \frac{0.11857}{S_g^2}] \cdot 10^{-3} T_{eb} + [1.4685 + \frac{3.648}{S_g} + \frac{0.47227}{S_g^2}] \cdot 10^{-7} (T_{eb})^2 - [0.42019 + \frac{1.6977}{S_g^2}] \cdot 10^{10} (T_{eb})^2 \quad (81)$$

avec:

T_{eb} et T_c en R.

P_c en Psia.

** Equation de PENN-STATE : [26]

$$T_c = \exp [3.9935 (T_{eb})^{0.08615} (S_g)^{0.04614}] \quad (82)$$

$$P_c = 3.4824 \cdot 10^9 (T_{eb})^{-2.3177} (S_g)^{2.4853} \quad (83)$$

ou:

T_c en °F.

P_c en Psia.

I-11 - LE FACTEUR ACENTRIQUE:

Pour tenir compte de l'écart (déviation par rapport à l'état de gaz parfait) et de l'effet de la grandeur de la grosseure de la molécule, on propose un facteur correctif appelé FACTEUR ACENTRIQUE.

◇ a) Les corps purs:

Les corps purs à faibles masses moléculaires et apolaires ont des facteurs acentriques qui tendent vers zéro, il en est de même des gaz rares Ar, Kr, Xe, alors que ce facteur est important quand la molécule est volumineuse ou polaire.

**** Corrélation de PITZER(1955): [40]**

$$\omega = -\text{Ln}(\text{Pr})_{Tr=0.7} - 1 \quad (84)$$

La valeur de ω sera d'autant plus élevée que l'encombrement stérique sera important.

Cette équation n'est valable que pour une pression de vapeur prise à $Tr = 0.7$.

Le cas général de validité pour des pressions allant jusqu'au point critique est donné par la relation:

$$\omega = \frac{\text{Log}(P_r) - \text{Log}(P_r)_0}{\text{Log}(P_r)_1} \quad (85)$$

ou:

P_r : est la pression de vapeur réduite correspondante à une température réduite donnée Tr .

$\text{Log}(P_r)_0$ et $\text{Log}(P_r)_1$ sont des termes de corrélations correspondant à la vapeur à la température réduite considérée Tr dont les valeurs sont tabulées.

**** Corrélation d' EDMISTER: [4]**

EDMISTER propose une équation de la forme:

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \text{Log}P_c - \quad (86)$$

ou:

P_c : est la pression critique en Atm .

θ : est la température d'ébullition normale réduite, $\theta = \frac{T_{eb}}{T_C} = Tr_{eb}$

◇ b) Les mélanges de corps purs:

Pour un mélange de composition connue, on peut utiliser l'additivité des propriétés et écrire:

$$\omega = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (87)$$

n: étant le nombre de composés du mélange.

x_i et ω_i : sont la fraction molaire et le facteur acentrique du composé i.

◇ c) Les fractions pétrolières:

Le problème se ramène à évaluer la pression de vapeur à une température réduite égale à 0.7 et ceci pour pouvoir utiliser la corrélation de PITZER.

DAUBERT et DANNER proposent, connaissant la température d'ébullition moyenne pondérée T_{mav} et la specific gravity, de calculer la température pseudo-critique et la température correspondante à $T_r=0.7$, ensuite de déterminer la pression de vapeur de la fraction pétrolière à cette température et la pression de vapeur réduite correspondante.

La corrélation de PITZER est alors appliquée pour calculer le facteur acentrique.

** Corrélation de LEE-KESLER(1976): [26]

Pour $T_{br} < 0.8$:

$$\omega = \frac{\ln Pe_{br} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{ebr}} + 1.28862 \ln T_{ebr} - 0.169347 (T_{ebr})^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 (T_{br})^6} \quad (88)$$

Pour $T_{br} > 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 Kuop - 0.007465 (Kuop)^2 + 8.359 T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063 Kuop}{T_{br}} \quad (89)$$

avec:

$$T_{ebr} = \frac{T_{eb}}{T_c} \quad \text{et} \quad Pe_{br} = \frac{P}{P_c}$$

ou :

T_c , T_{eb} en R et P_c en Psia.

P est la pression à laquelle T_{eb} a été mesurée.

CHAPITRE II

La thermodynamique classique

II-1 INTRODUCTION:

La thermodynamique prend corps au XVII^{ème} siècle avec l'invention de la machine à vapeur pour préciser les conditions de transformations de la chaleur en travail.

Cette première conception s'est élargie à l'étude de tous les phénomènes physico-chimiques ou intervient la chaleur.

La thermodynamique ne fournit pas à l'ingénieur les données qui lui sont nécessaires, mais constitue un support mathématique permettant l'exploitation maximale de toutes les données qu'il peut recueillir. Par exemple le critère thermodynamique pour obtenir un équilibre entre phases est exprimé en terme de propriétés particulières. La thermodynamique fournit les équations qui relient ces propriétés à la température, à la pression et à la composition des phases liquide et vapeur.

II-2 - LES PRINCIPES THERMODYNAMIQUE:

II-2-1 - LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE:

L'énergie interne gagnée par le système dans une transformation quelconque est égale à la somme de la quantité de chaleur ΔQ et du travail ΔW reçus dans cette même transformation [32]:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (90)$$

avec:

ΔQ : représente la variation de la chaleur qui est aussi une forme d'énergie. Par convention l'énergie est considérée comme négative lorsqu'elle est cédée par le système et, positive lorsqu'elle est absorbée par ce dernier.

ΔW : représente la variation du travail qui est considéré positif lorsqu'il est effectué par le système et, négatif dans le cas contraire.

Ainsi ce principe ne fait que traduire la conservation de l'énergie appliquée aux systèmes thermodynamiques, permettant de faire les bilans d'échange d'énergie.

Pour une transformation infinitésimale l'équation (90) s'écrira :

$$dU = \partial Q + \partial W \quad (91)$$

Qui est l'expression de la différentielle totale de la fonction d'état U.

II-2-2 - LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE:

Le premier principe n'indique pas dans quel sens se fait une transformation et, ne fait pas de différence entre les différentes formes d'énergies fournies au milieu extérieur.

Il faut donc formuler un deuxième principe introduisant une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et, les transformations irréversibles.

Auparavant, il est nécessaire de distinguer entre ces phénomènes dits réversibles et ceux appelés irréversibles.

• REVERSIBILITE ET IRREVERSIBILITE:

Un cycle est dit thermodynamiquement réversible, si à la fin de ce dernier le système et le milieu extérieur reviennent à leur état initial.

En pratique aucun processus n'est rigoureusement réversible du point de vue thermodynamique, seulement leur étude théorique revêt une importance capitale. En effet en admettant qu'un processus soit réversible, il est possible d'établir sans grande difficulté de nombreuses équations permettant de prévoir l'influence de facteurs extérieurs sur les propriétés du système. Il sera ensuite possible d'appliquer ces équations aux transformations naturelles dites irréversibles.

• ENONCE DU DEUXIEME PRINCIPE :

◆ ENONCE DE KELVIN: Il est impossible de recueillir du travail à l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur.

- ◆ ENONCE DE CLAUSIUS : La chaleur ne passe pas d'elle même d'un corps froid sur un corps chaud .

$$\text{L'inégalité de CLAUSIUS est : } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (92)$$

pour les cycles irréversibles, l'égalité est vraie pour les cycles réversibles .

Ainsi le deuxième principe permet d'introduire une nouvelle fonction d'état S (P, T, \dots) appelée entropie du système et qui s'exprimera pour une transformation infinitésimale par:

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \quad \text{pour une transformation réversible (93).}$$

$$dS > \frac{\partial Q}{T} \quad \text{pour une transformation irréversible (94).}$$

II-2-3- TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :

En 1911, NERST proposa une hypothèse qui est devenue le troisième principe de la thermodynamique.

Ce dernier s'énonce sous la forme suivante: Au zéro absolu , l'entropie d'une substance pure et parfaitement cristalline est nulle.

Ainsi le calcul de la variation d'entropie entre deux états est donnée par l'équation :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S(T, P) - S(T_0, P) \quad (95)$$

II-3 - LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUE OU EQUATIONS DE MAXWELL: [4]

Pour un système isolé, il est toujours possible d'atteindre un état d'équilibre ou on ne décèle plus de changement, de sorte qu'un tel état est déterminé par un certain nombre de variables appelées fonctions thermodynamiques ou fonctions d'état.

La variation de ces fonctions d'état lors de la transformation dépend de l'état initial et de l'état final du système indépendamment des états intermédiaires.

Ces fonctions dépendent de la masse et de la composition du système ainsi que de la température, la pression et le volume qui sont eux même reliés par une équation d'état.

Mathématiquement une fonction d'état F exprimée en fonction de deux variables x et y présentera une différentielle totale exacte donnée par les équations:

$$dF(x,y) = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \right] dx + \left[\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \right] dy \quad (96)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \right) \quad (97)$$

Les expressions différentielles des fonctions d'état sont données par:

• Energie libre : $dU = TdS - PdV \quad (98)$

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_T \right] dS + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right] dV \quad (99)$$

• Enthalpie : $H = U + PV \quad (100)$

$$dH = TdS + VdP \quad (101)$$

$$dH = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \right] dS + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \right] dP \quad (102)$$

• Energie libre de GIBBS : $G = H - TS \quad (103)$

$$dG = VdP - SdT \quad (104)$$

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right] dT \quad (105)$$

• Energie libre de HELMHOLTZ : $A = U - TS$ (106)

$$dA = -PdV - SdT \quad (107)$$

$$dA = [(\partial A/\partial V)_T]dV + [(\partial A/\partial T)_V]dT \quad (108)$$

L'identification des termes des fonctions d'état données ci-dessus permet de déduire les relations de MAXWELL données par les équations suivantes :

$$T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_P \quad (109)$$

$$-P = (\partial U/\partial V)_S = (\partial A/\partial V)_T \quad (110)$$

$$V = (\partial H/\partial P)_S = (\partial G/\partial P)_T \quad (111)$$

$$-S_V = (\partial A/\partial T)_V = (\partial G/\partial T)_P \quad (112)$$

II-4 - DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES.

DES SYSTEMES P V T

Les fonctions thermodynamiques varient en fonction de la pression et de la température du système considéré . Elles sont donc exprimées à partir des paramètres T et P.

Une méthode générale pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz et des vapeurs fait appel aux fonctions dites résiduelles.

Une équation générique les définit:

$$\Delta M^r = M^r - M \quad (113)$$

avec: M^r : Désigne toute propriété thermodynamique extensive.

M : Représente la propriété thermodynamique réelle à température, pression et composition identiques.

L'utilisation des fonctions résiduelles permet la conversion dans un sens ou dans un autre les propriétés des fluides réels (gaz ou liquide) et des gaz parfaits.

II-4-1 . L'ENTHALPIE:

La variation de l'enthalpie d'un système s'écrit :

$$dH = [(\partial H / \partial T)_p] dT + [(\partial H / \partial P)_T] dP \quad (114)$$

avec :

$$(\partial H / \partial T)_p = C_p \quad (115) \quad \text{et} \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T \cdot (\partial V / \partial T)_p \quad (116)$$

d'où

$$dH = C_p \cdot dT + [V - (\partial V / \partial T)_p] \cdot dP \quad (117)$$

L'intégration de cette équation nécessite la connaissance d'une enthalpie de référence.

La référence choisie est l'enthalpie du gaz parfait H^* .

$$H = H^* + (H - H^*) \quad (118)$$

Ainsi l'écart au gaz parfait $(H - H^*)$ est relié aux variables d'état T et V par l'expression suivante:

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V [T(\partial P / \partial T)_T - P] \cdot dV \quad (119)$$

II-4-2.- L'ENTROPIE :

La variation de l'entropie d'un système s'écrit :

$$dS = [(\partial S / \partial T)_p] dT + [(\partial S / \partial P)_T] dP \quad (120)$$

Par définition :

$$(\partial S / \partial T)_P = \frac{C_p}{T} \quad (121)$$

$$\text{et } (\partial S / \partial P)_T = - (\partial V / \partial T)_P \quad (122)$$

d'où :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - [(\partial V / \partial T)_P] dP \quad (123)$$

Dans ce cas aussi, un écart par rapport au gaz parfait ($S - S_0^*$) est définie en fonction des variables d'état T et V sous la forme suivante :

$$\frac{S - S_0^*}{R} + \ln \frac{P}{P_0} = \ln Z + \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{R} (\partial P / \partial T)_V - \frac{1}{V} \right] dV \quad (124)$$

avec:

P_0 : est la pression de référence du gaz parfait.

S_0^* : est l'entropie du gaz parfait mesurée à la pression P_0 .

Pour les autres fonctions thermodynamiques telles que l'énergie interne U , l'énergie libre de HELMHOLTZ A et l'énergie libre de GIBBS G , leurs calculs en découlent directement de la connaissance des deux fonctions d'états définies ci-dessus à savoir l'enthalpie et l'entropie.

II-4-3 - L'ENERGIE INTERNE :

$$H^* = U^* + R.T \quad (125)$$

$$\frac{H - H^*}{RT} = \frac{U - U^*}{RT} + Z - 1 \quad (126)$$

donc :

$$\frac{U - U^*}{RT} = 1 - Z + \frac{H - H^*}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V [T(\partial P / \partial T)_V - P] dV \quad (127)$$

II-4-4 - L'ENERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ :

$$A_0^* = U^* - T.S_0^* \quad (128)$$

$$\frac{A - A_0^*}{RT} = \frac{U - U^*}{RT} - \frac{S - S_0^*}{R} \quad (129)$$

$$\frac{A - A_0^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_0} = -\ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV \quad (130)$$

II-4-5 - L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS :

$$G_0^* = H^* - T.S_0^* \quad (131)$$

$$\frac{G - G_0^*}{RT} = \frac{H - H^*}{RT} - \frac{S - S_0^*}{R} \quad (132)$$

$$\frac{G - G_0^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_0} = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV \quad (133)$$

II-4-6 - LA FUGACITE :

La fugacité est une propriété d'état pour un gaz réel.

L'énergie libre de GIBBS s'écrit :

$$dG = V.dP - S.dT \quad (134)$$

$$\text{A température constante } dG = V.dP = R.T.\ln P \quad (135)$$

Pour les fluides réels la pression P est remplacée par une nouvelle fonction appelée FUGACITE qui est notée par F.

D'où l'équation (135) deviendra:

$$dG = R.T.d\ln F \quad (136)$$

$$d\ln F = \frac{V}{RT} dP \quad (137)$$

L'écart par rapport au gaz parfait sera défini par le coefficient de fugacité ϕ qui est le rapport de la fugacité F et la pression P du corps considéré.

$$\phi = \frac{F}{P} \quad (138)$$

ϕ est également défini en fonction des variables d'état par :

$$\ln \frac{F}{P} = \frac{1}{RT_0} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (139)$$

$$\ln \frac{F}{P} = Z-1 - \ln Z + \frac{1}{RT_\infty} \int_0^P \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV \quad (140)$$

Ce coefficient est aussi évalué à partir de la connaissance de l'enthalpie et de l'entropie du système:

$$\ln \frac{F}{P} = \frac{H - H^*}{RT} - \frac{S - S_0^*}{R} + \ln \frac{P}{P_0} \quad (141)$$

Enfin il faut noter que pour un mélange contenant n constituants, nous définissons la fugacité et le coefficient de fugacité du constituant i notés respectivement par F_i et ϕ_i .

Dans ce cas la fugacité du constituant i dépendra en plus des variables d'état, de la composition de ce constituant dans le mélange ainsi, la fugacité d'un constituant du mélange est :

$$dG_i = R.T.LnF_i \quad (\text{à température constante}) \quad (142)$$

et par conséquent le coefficient de fugacité du constituant i s'écrit :

$$\ln \phi_i = \ln \frac{F_i}{P} = \frac{1}{RT_\infty} \int_0^P \left[\frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_j, n_j} \right] . dV_i - \ln Z \quad (143)$$

CHAPITRE III

Les équations d'état

III-1 - INTRODUCTION:

Une équation d'état est une expression analytique en fonction des variables d'état (pression, volume et température) et de la composition.

Elle peut se mettre sous la forme suivante :

$$F(P, T, V, X) = 0 \quad (144)$$

Avec :

P : Pression du système étudié.

T : Température du système.

V : Volume.

X : Vecteur composition.

L'intérêt d'une telle équation est qu'elle permet de prévoir avec une grande précision les propriétés thermodynamiques telles que:

La pression de vapeur saturante, l'enthalpie, l'entropie, la fugacité, la chaleur latente de vaporisation, l'équilibre liquide-vapeur des corps purs et des mélanges.

Son utilisation a fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En fait depuis que VAN DER WAALS a proposé sa célèbre équation d'état cubique, de nombreuses publications ont vu le jour.

III-2 - EQUATION D'ETAT DES GAZ PARFAITS : [32]

La première équation d'état reliant les propriétés P V T est la loi des gaz parfaits découlant de la loi de BOYLE-MARIOTTE.

$$P V = R T \quad (145)$$

Cette équation d'état a été établie à partir de la théorie cinétique des gaz en admettant que l'énergie des molécules est d'origine cinétique seulement, les déterminations actuelles faites sur une gamme de température et de pression plus étendue

révèlent que tous les gaz réels s'écartent de l'équation des gaz parfaits. Cet écart est du aux suppositions non exactes admises pour cette théorie:

- La molécule est considérée comme une masse ponctuelle, alors que chaque molécule occupe un volume propre qui n'est pas négligeable.

- Absence de l'attraction intermoléculaire, alors que cette attraction réduit la force de collision des molécules contre les parois du récipient et diminue la pression des gaz, ainsi la pression mesurée réellement est inférieure à celle calculée pour un gaz parfait.

Le gaz est donc réel et en plus compressible.

L'équation des gaz parfaits n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basse pression. Par conséquent certains auteurs ont proposé une correction à la loi des gaz parfaits en introduisant un paramètre appelé facteur de compressibilité, représentant l'écart dans la prédiction du volume par rapport à la loi des gaz parfaits définie comme suit:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (146)$$

III 3 - LA LOI DES ETATS CORRESPONDANTS : [4],[32]

VAN DER WAALS a constaté que pour les fluides simples (les gaz rares et le méthane), que le facteur Z ne dépend que des paramètres réduits Tr et Pr définis de la manière suivante:

$$Tr = \frac{T}{Tc} \quad (147)$$

$$Pr = \frac{P}{Pc} \quad (148)$$

Pc, Tc : étant la pression critique et la température critique respectivement.

Toutes les substances ayant le même Tr et Pr auront le même facteur de compressibilité Z : C'est la loi des états correspondants.

Cette loi peut être étendue aux autres propriétés thermodynamiques telles que: l'enthalpie résiduelle, l'entropie résiduelle et le coefficient de fugacité.

III-3-1 - LES CORRELATIONS A DEUX PARAMETRES :

Le facteur de compressibilité est souvent corrélé en fonction de deux paramètres:

$$Z = f(Tr, Pr) \quad (149)$$

La fonction $f(Tr, Pr)$ est représentée sous forme graphique, elle est obtenue à partir des données P V T expérimentales pour les molécules parfaitement sphériques.

Les corrélations à deux paramètres ont permis une généralisation des propriétés thermodynamiques. Cependant pour les molécules non sphériques, il y a déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non sphéricité de la molécule.

III-3-2 - LES CORRELATIONS A TROIS PARAMETRES : [40]

Plusieurs paramètres ont été proposés pour représenter l'écart par rapport à la loi des états correspondants à deux paramètres, le paramètre qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de PITZER défini par:

$$\omega = -(\text{Log}_{10} Pr + 1) \quad \text{à } Tr = 0.7 \quad (150)$$

Le facteur de compressibilité s'exprime par:

$$Z = Z^0(Tr, Pr) + \omega Z^1(Tr, Pr) \quad (151)$$

$Z^0(Tr, Pr)$: Le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique.

$Z^1(Tr, Pr)$: Le terme de déviation.

PITZER et COLL ont tabulé les valeurs de Z^0 et Z^1 en fonction de Pr et Tr.

III-4 - LES EQUATIONS D'ETAT NON CUBIQUES :**III-4-1 - EQUATION D'ETAT DU VIRIEL : [4]**

L'équation d'état du VIRIEL a une base théorique découlant de la théorie cinétique des gaz, elle s'exprime par le développement en série suivant:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{RTC}{V^3} + \dots \quad (152)$$

Les constantes B, C fonction de la température sont appelées: deuxième, troisième coefficient du VIRIEL. Cette équation est utilisée pour le calcul des propriétés de la phase vapeur sous une forme tronquée au deuxième ou le troisième terme.

III-4-2 - EQUATION D'ETAT DE BENEDICT-WEBB-RUBIN : [4]

L'équation de BWR est donnée sous la forme suivante:

$$P = \rho RT + [B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}] \rho^2 + [bRT - a] \rho^3 + \rho^3 \frac{c}{T^2} (1 + \gamma \rho^3) \exp(-\gamma \rho^2). \quad (153)$$

$$\text{avec : } \rho = \frac{1}{V} \quad (154)$$

Les huit constantes de BWR dépendent de la nature des composés purs et sont tabulées en fonction des propriétés volumétriques de chaque composé.

Cette équation d'état fût considérée pendant longtemps comme la seule équation d'état applicable à la phase vapeur et la phase liquide.

III-4-3 . EQUATION D'ETAT DE STARLING HAN : [4]

Cette équation est une généralisation de l'équation de BWR , son expression est:

$$P = \rho RT + [B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{A_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}] \rho^2 + [bRT - a - \frac{d}{T}] \rho^3 + \alpha [a + \frac{d}{T}] \rho^6 + \rho^3 \frac{c}{T^2} [1 + \gamma \rho^2] \exp(-\gamma \rho^2) \quad (155)$$

Les onze paramètres de SH dépendent du volume critique, de la température critique et du facteur acentrique de PITZER.

Cette équation est applicable à tous les mélanges et pour toutes les conditions opératoires en industries des hydrocarbures.

III-4-4 - EQUATION D'ETAT DE LEE-KESLER :

L'équation de BWR a été modifiée par LEE et KESLER, en y appliquant la corrélation à trois paramètres.

Le facteur de compressibilité du fluide réel est exprimé en fonction des propriétés d'un fluide simple ($\omega = 0$) et d'un fluide de référence ($\omega = 0.3978$).

$$Z = Z^0 + \frac{\omega}{\omega^E} [Z^R - Z^1] \quad (156)$$

Z^0 : fluide simple

$$Z = \frac{Pr.Vr}{Tr} \quad (157)$$

R: fluide de référence (le n octane).

$$Z = 1 + \frac{B}{Vr} + \frac{C}{Vr^2} + \frac{D}{Vr^3} + \frac{C_4}{Tr^3 Vr^3} [B + \gamma \frac{1}{Vr^2}] \exp(-\gamma/Vr^2) \quad (158)$$

avec
$$B = b_1 - \frac{b_2}{Tr} - \frac{b_3}{Tr^2} - \frac{b_4}{Tr^3} \quad (159)$$

$$C = c_1 + \frac{c_2}{Tr} + \frac{c_3}{Tr^3} \quad (160)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{Tr} \quad (161)$$

Les valeurs des différentes constantes sont tabulées pour le fluide simple et le fluide de référence.

Le domaine de validité de LK varie de $Tr = 0.3$ à 4 et $Pr = 0$ à 10 avec une erreur de 2% pour la phase liquide et la phase vapeur.

Les équations d'état non cubiques comme SH et LK sont d'une grande précision, toute fois leur forme ne facilite pas leur maniement ce qui laisse la place aux équations d'état cubiques.

III-5 - LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES :

La forme générale de ces équations est:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + Wb^2} \quad (162)$$

$$\text{avec : } a = \Omega a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (163)$$

$$b = \Omega b \frac{(RT_c)}{P_c} \quad (164)$$

La forme équivalente de l'équation (162) est :

$$Z^3 + (1 + B - uB)Z^2 + (A + WB^2 - uB - uB^2)Z - AB - WB^2 - WB^3 = 0 \quad (165)$$

avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (166)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (167)$$

III-5-1 - EQUATION D'ETAT DE VAN DER WAALS (1873) : [4]

HIRN a modifié l'équation des gaz parfaits sous la forme:

$$(P + \pi)(V - b) = RT \quad (168)$$

b : représente le volume réellement occupé par la matière, appelé covolume.

π : Est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne.

VAN DER WAALS a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire d'ou l'équation d'état de V D W:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (169)$$

L'isotherme critique a une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique, ce qui permet d'écrire:

$$(\partial P / \partial V)_{T=T_c} = 0 \quad (170)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_{T=T_c} = 0 \quad (171)$$

Ce qui permet de déterminer les constantes Ωa et Ωb .

$$a = \Omega a \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0.42188 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (172)$$

$$b = \Omega b \frac{RT_c}{P_c} = 0.125 \frac{RT_c}{P_c} \quad (173)$$

Cette équation fut la première équation d'état qui a exprimé la continuité entre l'état gazeux et l'état liquide sans pour cela être précise.

Elle observe une mention spéciale à cause de sa grande contribution à la loi des états correspondants et au développement des équations d'états similaires.

L'équation d'état de VDW prédit le facteur de compressibilité critique $Z_c = 0.375$ alors que, les fluides réels possèdent en général un Z_c inférieur à 0.29.

De nombreux chercheurs comme CLAUSIUS, BERTHELOT et WOHL ont tenté de modifier l'équation de VDW, mais l'amélioration la plus significative fut celle proposée par REDLICH-KWONG.

III-5-2 : EQUATION D'ETAT DE REDLICH-KWONG (1949) : [14] [41]

REDLICH et-KWONG ont modifié le terme attractif de l'équation de VDW sous la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(\sqrt{T})V(V+b)} \quad (174)$$

de la même manière précédente, les constantes Ωa et Ωb peuvent être déterminer:

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (175)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (176)$$

Cette équation d'état prédit le comportement de la phase gazeuse avec de faibles écarts et la phase liquide avec de grands écarts, 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 dont celles de SOAVE et de PENG ROBINSON pour les plus utilisées.

III-5-3 : EQUATION D'ETAT DE SOAVE-REDLICH-KWONG (1972) : [30] [35] [36]

L'équation de SRK peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originale de RK. 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 :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (177)$$

avec :

$$a = 0.42748 \alpha(\text{Tr}) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (178)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (179)$$

$$\alpha(\text{Tr}) = [1 + m(1-\text{Tr}^{0.5})]^2 \quad (180)$$

$$m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.19207\omega^2 + 0.02461\omega^3 \quad (181)$$

Cette équation est valable à n'importe quel point de la courbe de saturation ou on a coexistence de la vapeur et du liquide en équilibre, elle tient compte de l'influence de la température sur le paramètre a et aussi de la nature du fluide, cependant elle présente des lacunes lors de la prédiction de la densité liquide. [4] [43]

III-5-4 : EQUATION D'ETAT DE PENG-ROBINSON (1976) : [42]

PENG ROBINSON a amélioré l'équation de SRK sous la forme:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (182)$$

avec:

$$a = 0.457235 \alpha(\text{Tr}) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (183)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (184)$$

$$\alpha(\text{Tr}) = [1 + m(1-\text{Tr}^{0.5})]^2 \quad (185)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (186)$$

La forme cubique de PR est obtenue en remplaçant u par 2 et w par -1 dans l'équation (165).

En effet, cette équation d'état a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide par rapport à SRK:

Pour $\text{Tr} < 0.65$, les écarts sont: de 7% pour SRK et 5% pour PR.

Au voisinage du point critique: 27% pour SRK et 15% pour PR.

III-5-5 : EQUATIONS D'ETAT PAR LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE (1996): [38]

Une procédure qui tient compte de la contribution du groupement -CH₂- pour les trois familles d'hydrocarbures, a été développée pour la prédiction des équations d'état cubiques.

Les auteurs de cette procédure ont proposé deux équations d'état cubiques couplées à la méthode de contribution de groupe (SRKCG et PRCG).

Cette méthode n'est pas une modification de l'équation d'état, mais propose une détermination des paramètres a et b de cette dernière qui sont définis en fonction des grandeurs suivantes:

$$F_1 = \frac{T_c}{P_c} \quad (187)$$

$$F_2 = \frac{Tc^2}{Pc} \quad (188)$$

$$F_3 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (189)$$

$$F_4 = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (190)$$

Les variables F_1 , F_2 , F_3 , et F_4 sont écrits sous forme d'un polynôme de degré quatre donné par l'expression:

$$F_i = \alpha + \beta Nc + \chi Nc^2 + \delta Nc^3 + \varepsilon Nc^4 \quad (i=1,2,3,4) \quad (191)$$

avec:

Nc : est le nombre d'atome de carbone de chaque série homologue d'hydrocarbure.

Les constantes α , β , χ , δ et ε dépendent du paramètre F_i et de la famille chimique de l'hydrocarbure. Leurs valeurs sont données dans les tableaux n° (4), (5) et (6).

ALKYL BENZENE	F_1	F_2	F_3	F_4
α	-8.80714	-8489.79	0.373194	0.280168
β	6.10768	3789.98	0.119197	0.113341
χ	-0.426888	-232.34	-0.00520597	-0.00499275
δ	0.0224728	13.2398	0.000180441	0.000165818
ε	-3.06309E-4	-0.149101	-2.41315E-6	-2.1945E-6

Tableau : (4) Paramètres de l'équation (191) pour les n-paraffines.

ALKYCYCLO- HEXANE	F_1	F_2	F_3	F_4
α	-0.781951	-1804.65	0.9378	0.802971
β	2.134	1046.87	-0.0828833	-0.0755348
χ	0.0433182	90.5996	0.0125571	0.0117133
δ	9.70995E-4	-1.17131	-4.57277E-4	-4.33741E-4
ε	9.23067E-6	+0.0520966	5.73243E-6	5.45433E-6

Tableau : (5) Paramètres de l'équation (191) pour les Alkycyclo-hexanes.

ALKYLBENZENE	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
α	-4.00996	-3499.67	0.39202	0.287359
β	2.7642	1491.22	0.0714901	0.0707671
χ	-0.0537113	17.9355	-0.00037794	-0.000590619
δ	0.00511109	1.88805	-4.521951E-6	-3.30125E-6
ϵ	-5.19876E-5	5.39237E-3	4.347E-8	5.25915E-8

Tableau : (6) Paramètres de l'équation (191) pour les Alkylbenzènes.

L'application de ces équations aux fractions pétrolières nécessitent la connaissance de la distribution PNA obtenue expérimentalement ou par des méthodes de calculs existantes.

III-6 : APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES :

Dans un premier temps, les équations d'état ont été développées pour les corps purs à partir de la connaissance des propriétés PVT de ces derniers puis son application a été étendue pour les mélanges.

Cette application aux mélanges fait appel à des règles de mélange qui sont tout simplement un moyen de calcul des paramètres du mélange équivalents à ceux des corps purs constituant ce dernier.

A l'exception des coefficients du VIRIEL, les règles de mélange sont plus ou moins des règles arbitraires qui reflètent l'influence de la composition sur les propriétés du système.

III-6-1 : REGLES DE MELANGE APPLIQUEES AUX EQUATIONS D'ETAT**CUBIQUES :****III-6-1-1 : REGLE DE MELANGE CONVENTIONNELLE : [4] [31]**

La règle de mélange la plus utilisée est celle qui permet de calculer les coefficients a et b.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (192)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (193)$$

avec:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (194)$$

b: Représente le volume de la molécule (covolume), il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, ce terme n'est pas influencé par les interactions entre les molécules.

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 par l'introduction du coefficient k_{ij} .

k_{ij} : Est appelé coefficient d'interaction binaire. Ce dernier est faible en ce qui concerne les hydrocarbures (PEDERSON et COLL, 1984), il est cependant considéré comme étant nul.

Cette règle n'est valable que pour les systèmes où les interactions sont nulles ou les systèmes à faibles interactions, dans le cas des mélanges de composés fortement polaires, cette règle n'est pas applicable et elle laisse place à des règles plus sophistiquées.

III-6-1-2 : REGLES DE MELANGE DE PANAGIOTOPOULOS :

La règle de mélange de PANAGIOTOPOULOS est basée sur le fait que la composition n'est pas uniforme au sein du mélange. En effet, si dans un mélange A-B les molécules A sont plus attirées par d'autres molécules A que par des molécules B, il s'en

suivra que la composition locale en A au voisinage d'une autre molécule A sera supérieure à la composition globale en A au sein du fluide.

PANAGIOTOPOULOS a exprimé ce modèle de la composition locale par:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j [(a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{RTV} (x_i \lambda_{ij} + x_j \lambda_{ji})] \quad (195)$$

avec:

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (196)$$

III-6-2 : REGLES DE MELANGE POUR LES DIFFERENTES EQUATIONS D'ETAT:

- Equation d'état de REDLICH-KWONG : [4]

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (197)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (198)$$

avec:

$$a_{ii} = 0.42748 \frac{(RTc_i)^2}{Pc_i} \quad (199)$$

$$b_{ii} = 0.08664 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (200)$$

- Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG : [4]

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (\sqrt{a_i a_j}) (1 - k_{ij}) \quad (201)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (202)$$

avec:

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad \text{et } a_{ci} = 0.42748 \frac{(RTc_i)^2}{Pc_i} \quad (203)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (204)$$

$$\alpha_i = 1 + m_i (1 - T r_i^{0.5})^2 \quad (205)$$

$$m_i = 0.47979 + 1.5788\omega_i + 0.19207\omega_i^2 + 0.02461\omega_i^3 \quad (206)$$

• Equation d'état de PENG-ROBINSON : [4]

Les expressions de b , a , a_i , α_i sont les mêmes que pour SRK.

$$b_i = 0.077796 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (207)$$

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RTc_i)^2}{Pc_i} \quad (208)$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (209)$$

III-7 : CALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A PARTIR DES EQUATIONS D'ETAT : [31]

Les propriétés thermodynamiques d'un corps pur ou d'un mélange de corps purs peuvent être déterminées en connaissant les propriétés d'excès.

Les équations caractérisant ces dernières sont citées dans le chapitre thermodynamique classique.

Le calcul des propriétés d'excès se fait le plus souvent en disposant des équations d'état. Ces dernières permettent aussi de calculer le facteur de compressibilité Z . Parmi ces équations nous citerons les plus utilisées à savoir l'équation de SOAVE REDLICH KWONG et celle de PENG ROBINSON.

• Enthalpie d'excès :

♦ L'équation d'état de SRK :

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right). \quad (210)$$

◆ L'équation d'état de PR :

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left[1 - T \frac{da}{dT} \right] \text{Ln} \left[\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V - (2^{0.5} - 1)b} \right] \quad (211)$$

avec:

$$T \frac{da}{dT} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i \cdot x_j \cdot m_{ij} \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j \cdot T_{ij}} (1 - k_{ij}) \quad (212)$$

• Entropie d'excès:

◆ Par l'équation d'état de SRK :

$$\frac{S - S^*}{RT} + \text{Ln} \frac{P}{P_0} = \text{Ln} \left(Z - \frac{b}{RT} \right) + \frac{1}{bRT} \left(T \frac{da}{dT} \right) \text{Ln} \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (213)$$

◆ Par l'équation d'état de PR :

$$\frac{S - S^*}{RT} + \text{Ln} \frac{P}{P_0} = \text{Ln} \left(Z - \frac{b}{RT} \right) + \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left(T \frac{da}{dT} \right) \text{Ln} \left[\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V - (2^{0.5} - 1)b} \right] \quad (214)$$

et

$$T \frac{da}{dT} \text{ est donné par l'équation (212).}$$

• Coefficient de Fugacité:

◆ Par l'équation d'état de SRK:

$$\text{Ln} \phi_i = -\text{Ln} \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) + (Z - 1) B^i - \frac{a}{bRT} [A^i - B^i] \text{Ln} \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (215)$$

◆ Par l'équation d'état de PR:

$$\text{Ln} \phi_i = -\text{Ln} \left(Z - \frac{bP}{RT} \right) + (Z - 1) B^i - \frac{1}{2^{1.5} bRT} [A^i - B^i] \text{Ln} \left[\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V - (2^{0.5} - 1)b} \right] \quad (216)$$

avec:

$$B^i = \frac{b_i}{b} \quad (217)$$

$$A^i = \frac{1}{a} \left[2(a_i)^{0.5} \sum_{j=1}^n x_j \cdot (a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (218)$$

CHAPITRE IV

La caractérisation des fractions
pétrolières larges

IV-1 - INTRODUCTION:

Les fractions pétrolières contiennent un nombre limité en composés légers qui peuvent être caractérisées qualitativement et quantitativement par différentes méthodes physiques d'analyses.

Cependant, une grande partie de ces fractions sont composées d'hydrocarbures lourds qui ne peuvent pas être identifiés ou quantifier avec précision. Pour lever cette barrière, il nous faut recourir à une caractérisation des coupes C_7^+ qui permet la décomposition de la fraction pétrolière en pseudo-composés.

IV-2 - LA CARACTERISATION RMN : [29]

Les fractions lourdes contiennent un nombre important de composés, mais ils peuvent être représentés par un nombre limité de groupe fonctionnels.

Des études récentes ont montré qu'une quantité relative de ces groupes peuvent être déterminés par analyse RMN. Ceci est donc un moyen possible pour décrire la composition de cette fraction lourde.

La méthode consiste en une analyse RMN détaillée des composés légers et des corps lourds à un seul atome de carbone contenant un groupe fonctionnel. Au cours de cette étude, les corps lourds sont modélisés par des molécules représentatives dont le choix et la quantité sont établis sur la base du poids moléculaire et de la densité de ces corps contenant un groupe fonctionnel.

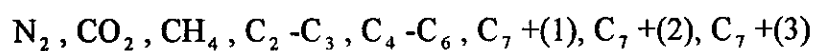
Cette méthode a été appliquée à l'équation d'état de PENG-ROBINSON. [29]

IV-3- LA PROCEDURE DE PEDERSEN:[29]

Les auteurs de cette procédure utilisent la caractérisation des fractions C_7^+ . L'huile lourde est décrite par un nombre de composés qui peut dépasser 90 composés.

Le résidu de la distillation TBP (C_{20}^+) est modélisé par des coupes pouvant atteindre C_{80} dont le poids moléculaire, la densité et la fraction molaire sont déterminés par extrapolation des propriétés mesurées correspondantes aux coupes légères.

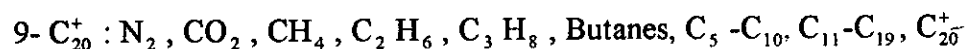
Les coupes SCN (Single Carbon Number) à partir de C_7 sont regroupées en trois pseudo-composés qui ont à peu près le même poids. Le modèle noté $8C_7^+$ considère huit composés ou pseudo-composés:



Les paramètres critiques et le facteur acentrique de ces coupes sont obtenus avec les corrélations qui se basent sur les valeurs expérimentales de la masse molaire et la densité de chaque coupe SCN.

Cette procédure utilise l'équation d'état de SRK. Les mêmes auteurs ont proposé une procédure de caractérisation C_{20}^+ ou C_{11}^+ qui utilise l'équation d'état de PENG-ROBINSON.

Pour la caractérisation C_{20}^+ , le fluide est décrit comme un mélange de neuf pseudo-composés suivants:

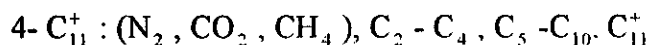
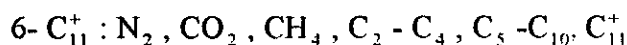
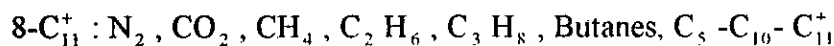


cuts	representative molecules
C ₇	3-methyl hexane, cyclohexane, benzene, <i>n</i> -heptane
C ₈	4-methyl heptane, methylcyclohexane, toluene, <i>n</i> -octane
C ₉	4-methyl octane, ethylcyclohexane, ethylbenzene, <i>n</i> -nonane
C ₁₀	4-methyl nonane, propylbenzene, <i>n</i> -decane
C ₁₁ -C ₁₉	dicyclohexylmethane, 2-ethylnaphthalene, <i>n</i> -alkane (11 ≤ <i>n</i> ≤ 19)
C ₂₀ ⁺	"Aromatic C ₂₀ ⁺ ", ^a <i>n</i> -alkane (24 ≤ <i>n</i> ≤ 70)
C ₁₁ ⁺	dicyclohexylmethane, "Aromatic C ₂₀ ⁺ ", ^a <i>n</i> -alkane (11 ≤ <i>n</i> ≤ 45)

TABLEAU n° 7 : Les molécules utilisées pour la modélisation des différentes coupes SCN ou pseudo-composés.

Source : Ind. Eng. chem. Res. 1993, page 1200.

Dans le but de réduire le nombre de composés, la caractérisation C_{11}^+ peut être considérée aussi, utilisant trois différents models.



Les paraffines, les naphènes et les Aromatiques choisis pour décrire les pseudo-composés à partir de C_7 au C_{20}^+ sont données, dans le tableau n° (7).

- Modélisation $C_{11}-C_{19}$: Cette fraction est représentée par un mélange de trois familles d'hydrocarbures paraffinique, naphénique et aromatique dont la composition est respectivement X_P, X_N, X_A . En supposant que les n-paraffines sont choisis entre C_{11} et C_{19} , la composition de chaque famille est établie par une analyse PNA.
- Modélisation C_{20}^+ : Cette fraction est complexe et contient probablement des composés non hydrocarbures. Elle est considérée comme un mélange de paraffines et d'aromatiques.
- Modélisation C_{11}^+ : Cette fraction est représentée par un mélange de n paraffines, naphènes et les molécules C_{20}^+ aromatiques.

IV-4 - LA PROCEDURE D'EDMISTER : [4]

LION et EDMISTER proposèrent une procédure de caractérisation de la fraction pétrolière large qui consiste essentiellement en deux étapes:

- 1-La conversion du volume récupéré de chaque fraction issue de la distillation TBP en poids puis en fraction molaire.
- 2-La répartition de la fraction pétrolière large en pseudo-composés.

La première étape permet de calculer la composition de l'alimentation. Elle nécessite la connaissance de la densité et du poids moléculaire de chaque fraction distillée.

Le calcul de la masse moléculaire des fractions étroites nécessite la connaissance de la densité et de la température d'ébullition qui sont deux propriétés facilement accessibles expérimentalement.

La conversion du volume en poids se fait en multipliant le volume de chaque fraction par sa densité. Le pourcentage en poids de la fraction n'est que le rapport du poids de la fraction considérée par la somme des poids des différentes fractions distillées.

Le nombre de mole de chaque fraction est le rapport du poids par le poids moléculaire de la fraction correspondante qui est calculée à partir des corrélations proposées dans la littérature. Les fractions molaires sont obtenues en divisant chaque nombre de mole par la somme. Dans la pratique, il est plus convenable de combiner ces deux conversions en une seule conversion du volume en mole en multipliant directement le volume par le rapport de la densité par le poids moléculaire.

La fraction pétrolière large est divisée en un certain nombre de pseudo-composés qui varient entre 11 et 21 pseudo-composés.

La régression de la température et de la densité en fonction du pourcentage en poids cumulé permet de calculer les propriétés des pseudo-composés par interpolation linéaire d'un polynôme de degré cinq.

La température d'ébullition et la densité de chaque pseudo-composés sont utilisées dans la prédiction d'autres propriétés telles que les propriétés critiques et le facteur acentrique.

Les corrélations recommandées pour le calcul des propriétés critiques des pseudo-composés de la fraction pétrolière large sont celles proposées par LEE-KESLER.

CHAPITRE V

Les équilibres liquide / vapeur

V-1 - INTRODUCTION:

Dans l'industrie du raffinage, la séparation des mélanges nécessite la mise en oeuvre d'une ou de plusieurs opérations dites opérations unitaires (distillation, absorption, etc..).

La conception de ces méthodes repose sur l'estimation des propriétés d'équilibre de phases de ces mélanges. Ceci est basé sur les résultats expérimentaux propres à chaque mélange et aux conditions de température et de pression du procédé.

Ces données expérimentales sont rarement disponibles et dans la majorité des cas nous ne pouvons y accéder que partiellement.

Il faut donc nécessairement faire des prédictions qui doivent reproduire le plus fidèlement possible le phénomène d'équilibre entre phases.

V-2 - BASES THERMODYNAMIQUES DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR:

Les conditions nécessaires d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange de n composants, qu'il soit idéal ou non, sont:

- égalité des températures des deux phases.
- égalité des pressions des deux phases.
- égalité des potentiels chimiques de chaque constituant des deux phases.

Ceci conduit au système suivant:

$$T^L = T^V \quad (219)$$

$$P^L = P^V \quad (220)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1,2,3, \dots, n). \quad (221)$$

Il suffit donc de déterminer n variables indépendantes qui sont généralement obtenues par résolution de n relations d'équilibre (équivalentes aux relations d'égalité des potentiels chimiques).

$$F_i^L = F_i^V \quad (i = 1,2,3, \dots, n) \quad (222)$$

avec:

F_i^V : représente la fugacité du composé i en phase vapeur, celle ci est fonction de la température T , de la pression P et de 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 .

La fugacité F_i^V du composant i dans la phase vapeur est fonction de la température T , de la pression P , de la fraction molaire y_i et peut être exprimée ainsi:

$$F_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (223)$$

ou:

ϕ_i^V : est le coefficient de fugacité de la phase vapeur, fonction de la température, de la pression et de la composition.

$$F_i^L = \phi_i^L x_i P \quad (224)$$

Conduit au système de n relations:

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (i=1,2,\dots,n.) \quad (225)$$

La constante d'équilibre K_i est alors:

$$K_i = y_i / x_i = \phi_i^L / \phi_i^V \quad (226)$$

V-3 - POINT DE BULLE, POINT DE ROSE :

Le point de bulle est la pression à laquelle la dernière bulle du gaz passe en solution à une température donnée

Pour un mélange de n constituants la bulle de vapeur a un vecteur composition Y tel que:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1 \quad (227)$$

Le point de rosé est la pression à laquelle apparaît la première goutte liquide.

Dans ce cas la première goutte du condensat liquide a un vecteur composition X tel que:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (228)$$

Le calcul du point de bulle consiste en la détermination de la pression de bulle et la composition y_i à une température et une composition x_i données, ou encore en la détermination de la température de bulle et de la composition y_i à une pression et une composition x_i données.

De même le point de rosé se calcule en déterminant la pression de rosé ou la température de rosé et la composition x_i respectivement à une température ou une pression donnée pour une composition y_i fixée.

Du point de vue mathématique, le calcul du point de rosé ou de bulle consiste à résoudre un système de $(n+1)$ équations à $(n+1)$ inconnues si le mélange considéré contient n composés.

$$F_i^L(T,P,X) = F_i^V(T,P,Y) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (229)$$

avec:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad \text{pour le point de bulle.} \quad (230)$$

ou:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \text{pour le point de rosé.} \quad (231)$$

tel que:

T : est la température.

X : est le vecteur des fractions molaires du liquide.

Y : est le vecteur des fractions molaires de la vapeur.

Pour le calcul de la température de bulle, les $(n+1)$ inconnues sont la température et la composition de la vapeur y_i (pour $i=1, 2, \dots, n$).

V-4 - COURBE DE PHASE ENVELOPPE : [4]

La figure n° (5) représente un diagramme typique « Pression - Température » constituée par les courbes de rosée et de bulle pour un mélange de composition fixée.

Les points B et D représentent respectivement le point de bulle et de rosé.

La jonction de la courbe de bulle et de la courbe de rosée au point C détermine le point critique. L'enveloppe formée par les courbes de bulle et de rosée est appelée phase enveloppe saturée.

Le point L (à P_1 et T_1) représente un liquide unique de composition x_1 . En élevant la température tout au long de l'isobare P_1 , la première bulle de vapeur en phase liquide apparaît au point B (P_B, T_B) alors que la composition du liquide reste inchangé. Le liquide qui existe tout au long de la courbe de bulle est un « liquide saturé », car le liquide ne peut retenir des molécules à l'état liquide quand on provoque une variation infinitésimale de la pression ou de la température.

Si la température augmente encore en T_M , le mélange se sépare en deux phases, c'est un changement d'état : Il s'agit de l'équilibre liquide-vapeur.

La phase vapeur est de composition y_M différente de celle de la phase liquide dont la composition est x_M . Donc dans la phase enveloppe les deux phases liquide et vapeur existent et leurs compositions sont différentes, non seulement l'une par rapport à l'autre mais aussi par rapport au liquide original « L ».

Arrivée au point D, les molécules du liquide s'éloignent les unes des autres et adoptent un comportement gazeux. En ce point le mélange est totalement à l'état vapeur de composition $y_1 = x_1$. Cette vapeur qui existe tout au long de la courbe de rosée est une vapeur surchauffée.

Les mêmes phénomènes apparaissent en faisant varier la pression tout au long du trajet L'B'M'D' pour l'isotherme T_1 .

Ainsi le calcul d'équilibre liquide-vapeur permet de déterminer les conditions et la composition de chaque phase en tout point tels que B, M, D, B', M' et D'.

Les calculs d'équilibre liquide-vapeur tout au long de la courbe de bulle ou de rosée correspondent à la détermination du point de bulle ou de rosé.

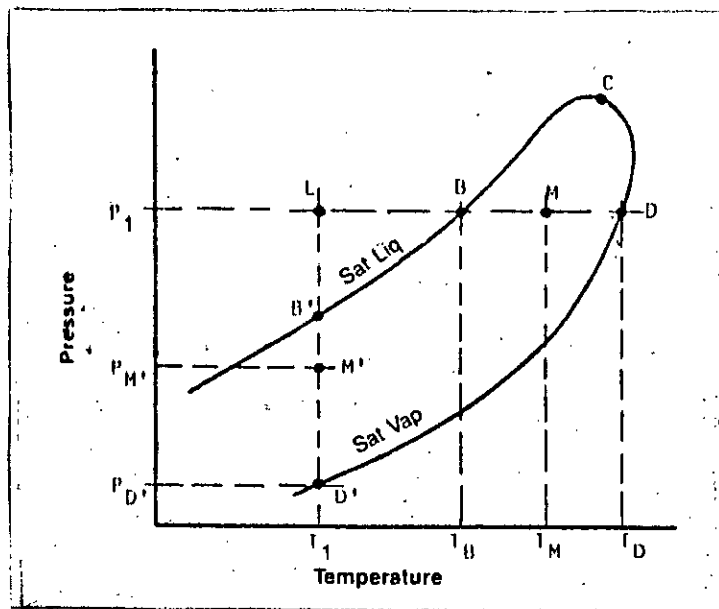


Figure n° 5 : Diagramme typique « Pression - température » pour un mélange de composition donnée. [4] page 3.

Les calculs d'équilibres liquide-vapeur faits dans des conditions qui se situent dans la phase enveloppe (système biphasique) sont appelés calculs du flash.

V-5 - FLASH ISOTHERME :

Le flash isotherme est une vaporisation partielle qui consiste à vaporiser une fraction définie de l'alimentation, cette dernière est en équilibre avec la fraction liquide correspondante.

Si nous désignons par F le débit molaire de l'alimentation, V et L les débits molaires de la phase vapeur et de la phase liquide dans l'alimentation, nous pouvons alors écrire:

$$F = L + V \quad (232)$$

D'autre part le bilan par rapport à l'un des constituants contenus dans l'alimentation est:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (233)$$

et :

$$z_i = \left(1 - \frac{V}{F}\right)x_i + \frac{V}{F}y_i \quad (234)$$

avec :

z_i : est la fraction molaire du constituant i dans l'alimentation.

x_i : est la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

y_i : est la fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

V-6 - METHODES DE CALCULS:

En 1967, PRAUSNITZ et COLL ont publié des méthodes de calcul sur ordinateur fondées sur des modèles thermodynamique pour le calcul d'équilibre.

Ce premier ouvrage a permis la multiplication des monographies traitant des équilibres liquide-vapeur, avec REON et COLL en 1971, HIRITA et COLL et enfin PRAUSNITS et COLL en 1980.

Chaque type de calcul possède des variables définies et des variables inconnues (à déterminer)

Cas	Equilibre	Variables spécifiées	Variables inconnues
1	Flash isotherme	P, T	V/F, y_i , x_i
2	Température de bulle	P, $x_i = z_i$	T, y_i
3	Pression de bulle	T, $x_i = z_i$	P, y_i
4	Température de rosé	P, $x_i = z_i$	T, x_i
5	Pression de rosé	T, $y_i = z_i$	P, x_i

Tableau n° (8) -Type de calcul d'équilibre avec les variables spécifiées et inconnues.

T = Température.

P = Pression.

x_i = Composition de la phase liquide.

y_i = Composition de la phase vapeur.

z_i = Composition de l'alimentation.

V-6-1 - CALCUL DU FLASH ISOTHERME : [4] [33]

Le calcul du flash isotherme consiste en la détermination de la fraction vaporisée $\frac{V}{F}$ et les compositions de ces phases vapeur et liquide en équilibre pour un système dont la composition z_i ($i=1,2,\dots,n$) est connue à une température et une pression données.

Mathématiquement, le calcul du flash isotherme consiste à résoudre un système de $(2n + 1)$ équations à $(2n + 1)$ inconnues pour un mélange à n composés.

La composition de la phase vapeur sera:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \left(\frac{V}{F}\right)(K_i - 1)} \quad (235)$$

La composition en phase liquide sera:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \left(\frac{V}{F}\right)(K_i - 1)} \quad (236)$$

Le bilan de matière des deux phases s'écrit:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

$$\text{d'ou:} \quad \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad (237)$$

En remplaçant les équations (235) et (236) dans l'équation (237) nous obtenons l'équation suivante:

$$\sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(1-K_i)}{1 + \left(\frac{V}{F}\right)(K_i - 1)} \quad (238)$$

Nous obtenons une équation qui dépend du rapport $\frac{V}{F}$ et des constantes d'équilibre

K_i ($i=1,2,\dots,n$).

Des méthodes de calcul du flash isotherme ont été proposées par MONTROSS et LOCKART-MC HENRY se basant sur le calcul manuel, mais vu la complexité des fonctions mathématiques, d'autres méthodes plus sophistiquées utilisant le calcul sur ordinateur ont été recommandées, dont la méthode proposée par RACHFORD et RICE en (1952) (voir Annexe). Cette méthode consiste à la résolution d'une équation non linéaire (238) en fonction du taux de vaporisation.



PARTIE NUMERIQUE

1- CHOIX DES PARAMÈTRES D'ENTRÉE ET DES ÉQUATIONS UTILISÉES :

1-1- LES PARAMÈTRES D'ENTRÉE :

Les fractions pétrolières sont les plus souvent caractérisées par deux propriétés importantes : La température d'ébullition et la densité.

Nous utilisons ces propriétés d'entrées pour calculer d'autres propriétés difficilement accessibles expérimentalement, telles que la température et la pression critique et le facteur acentrique.

1-2- LES ÉQUATIONS UTILISÉES :

Les propriétés physiques nécessaires à l'établissement de notre modèle de calcul sont la température critique et la pression critique, ainsi que le facteur acentrique.

Dans le cas des fractions pétrolières, il existe plusieurs corrélations permettant d'estimer ces propriétés, nous pouvons citer les équations de RIAZI-DAUBERT (T_c , P_c , M), les équations de LEE-KESLER (T_c , P_c , M , ω), les équations de WINN (T_c , P_c).

Parmi ces équations nous avons retenu les équations de Lee-Kesler pour le calcul de T_c , P_c et ω , l'équation de RIAZI-DAUBERT pour le calcul de la masse molaire, ces différentes équations sont données dans la partie théorique.

Pour les modèles d'équations d'état, notre choix s'est porté sur les équations SRK et PR dont le choix est basé sur le fait que ce sont des équations qui sont largement utilisées dans le domaine des hydrocarbures.

Nous avons également utilisés les équations d'état basées sur la méthodes de contribution de groupe.

2- CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DES PÉTROLES BRUTES :

La détermination des caractéristiques physiques et chimiques d'un pétrole brut est le début de toute étude de valorisation. Ces caractéristiques sont obtenues à partir d'essais préliminaires dont la plus part sont normalisés de sorte que les résultats sont aisément reproductibles et comparables.

Les résultats obtenus à partir des analyses simples effectuées pour un ensemble de caractéristiques physiques et chimiques des différents pétroles bruts Algériens sont rassemblés dans les tableaux numérotés de (1) jusqu'à (5).

TABLEAU N° 1 : RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LE PÉTROLE BRUT DE MERKSEN

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 15°C	0,7929	Densimètre électronique
Tension de vapeur Reid kg/cm ²	1,05	Norme AFNOR NF 07-007
Viscosité cinématique (cst) à 25°C à 37,8°C	6,07 4,12	Viscosimètre Cannon-Frenske NF T60-100
Teneur en eau % volume	nulle	Norme NF T60-103
Point de congélation (°c)	-27	NF T60-105
Indice d'acidité en mgKOH/g	0,29	NF T60-112
Teneur en soufre total % poids	0,08	
Teneur en carbone conradson % poids	0,45	Norme AFNOR NF T60-116
Facteur de concrétisation Kuop	11,9	Courbe Knop 375-59
Point d'éclair (°c)	20	NFM 07-019

TABLEAU N° 2 : RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LE PÉTROLE BRUT DE GUELLALA

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 15°C API	0,8096 43,9	Densimètre électronique
Viscosité cinématique en (cst) à 20°C à 37,8°C	4,03 2,99	NF T60-100
Teneur en vapeur Reid (kg/cm ²)	0,58	NF M07-007
Teneur en eau par extraction	Nulle	NF T60-103
Salinité Nacl (mg/l)	5	Dosage potentiométrique
Point d'écoulement (°c)	-35	NF T60-105
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,47	NF T60-112
Pouvoir calorifique sup. (Kcal/og)	11100	Courbe Hougen et Watson
Poids moléculaire	214	Diagramme Kuop
Facteur de caractérisation Knop	12,3	Courbe Kuop 375-59

TABLEAU N° 3 : RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LE PÉTROLE BRUT D'OHANET

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 20°C	0,821	NF T60-101
Teneur en soufre % poids	0,038	NF T60-108
Teneur en sédiment %	2,1	
Teneur en eau	0,15	
Résidu conradson % poids	0,8	NF T60-116
Point de congélation (°c)	-46	

TABLEAU N° 4 : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU PÉTROLE BP 31

Caractéristiques	Résultats
SPGR	0,8395
Teneur en soufre	
% poids	1,31
Point d'écoulement	
(°c)	15°c
SS4 à 100°F	40,2
SS4 à 210°F	34,2
Paraffiné (Holde)	
%	1,7
Indice saponification	0,28

TABLEAU N° 5 : RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LE PÉTROLE BRUT HRS 162

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 15°c	0,8465	Densimètre électronique
API	35,7	DMA 601-PAAR
Viscosité cinématique en (cst)		
à 20°c	68,13	Viscosimètre Cannon-Frenske
à 37,8°c	8,75	Norme AFNOR NF T60-100
Teneur en eau et sédiment		
% volume	0,12	Norme AFNOR NF M07-020
Teneur en eau % volume	< 0,1	Norme AFNOR NF M07-045
Teneur en soufre % poids	0,14	Spectromètre Rx-Highter Analytique (Isosfek)
Résidu Cardson % poids	3,02	Norme AFNOR NF T60-116
Teneur en chlorures mg/l	40,95	Dosage potentiométrique-Dosimat E575 Metrohm-Merisau
Acidité minérale mgKOH/g de brut	3,12	Norme AFNOR NF T60-112
Tension de vapeur Reid à 100°F		
PSI	3,6	Norme AFNOR NF 07-007
kg/cm ²	0,25	
Point d'écoulement (°c)	+ 2,5	Norme AFNOR NF T60-105

COMMENTAIRE :

D'après ces analyses effectuées pour les différentes pétroles brutes nous constatons que :

- Les pétroles bruts de MEREKSEN, de GUELLALA et d'OHANET sont des pétroles bruts légers car leurs densités sont inférieurs à 0,84.

De plus leurs tension de vapeur reid (TVR) nous indique la présence d'hydrocarbures légers surtout pour le pétrole de MEREKSEN qui a la plus grande valeur de la TVR. La connaissance de cette propriété nous permet d'évaluer les pertes au stockage et de connaître les conditions de sécurité à observer lors de son transport.

La faible teneur en soufre de ces pétroles légers permettra au raffineur d'éviter les risques de corrosion des installations. Quand à la présence d'eau et de sédiment dans les pétroles bruts, elle engendre des problèmes dans les installations qui sont liées à la corrosion des équipements et au bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts.

Les valeurs des Kuop nous renseigne par la nature des pétroles bruts.

Les pétroles de GUELLALA et de MEREKSEN sont à tendance naphthénique.

- Les pétroles bruts HRS 162 et PB 31 sont des pétroles moyens car leurs densités se situent dans l'intervall ($0,84 \leq d \leq 0,89$).

La faible teneur en soufre évitera des opérations de désulfuration ultérieures.

La valeur du point d'écoulement du pétrole brut HRS 162 mène à penser qu'il s'agit d'un pétrole à prédominance paraffinique.

3- DISTILLATION TBP :

La distillation TBP a été effectuée pour chaque pétrole brut Algérien. Elle s'est déroulée dans des conditions appropriées (masse de la charge pesée préalablement et taux de reflux fixé).

Le brut est préalablement dégazé en maintenant la colonne de distillation à reflux total.

Après dégazage, la distillation se poursuit sous pression atmosphérique (les fractions pétrolières sont recueillies tout les 4°c à 5°c), et sous vide poussé jusqu'à ce que la température atteigne le début du cracking.

Etant donné que le résidu issu de cette distillation ne peut pas être caractérisé, nous considérons juste la fraction pétrolière distillée caractérisée dont la température et la densité sont déterminées expérimentalement.

Le pourcentage en poids de chaque fraction distillée récupérée a été recalculé, rapporté à 100% de distillat caractérisé.

La masse du distillat est la différence entre la masse de la charge et celle du résidu non caractérisé.

Ainsi le nouveau pourcentage en poids de chaque fraction est le produit du pourcentage en poids récupéré lors de la distillation par un facteur qui est le rapport de la masse de la charge par la masse du distillat caractérisé.

Pour illustrer cette procédure, il nous a semblé opportun de présenter l'exemple détaillé suivant pour le pétrole brut de Hassi-R'mel HRS 162 :

⊛ La distillation TBP du pétrole brut HRS 162 s'est déroulé dans les conditions opératoires suivantes :

Volume de la charge : 3386 cm³

Masse de la charge : 2866,2 g

Taux de reflux : 5/25.

Lors de cette distillation la détermination de la densité des huit premières fractions n'a pu être effectué en raison des faibles quantités recueillis. La masse de ces huit fractions sera donc soustraite de la masse de la charge ainsi que la masse des gaz et des pertes.

La nouvelle masse du distillat caractérisé est donc :

$$M_{\text{distillat caractérisé}} = M_{\text{charge}} - M_{\text{8 fractions}} - M_{\text{gaz et pertes}} - M_{\text{résidu}}$$

Avec :

$$M_{\text{distillat caractérisé}} = \frac{(100 - 5,76)}{100} \times 2866,2 = 1239,3 \text{ g}$$

$$M_{\text{gaz et pertes}} = 152,1 \text{ g}$$

$$M_{\text{8 fractions}} = \frac{(0,25 + 0,13 + 0,22 + 0,21 + 0,27 + 0,19 + 0,20) \times 2866,2}{100}$$

$$M_{\text{8 fractions}} = 48,72 \text{ g}$$

$$M_{\text{distillat caractérisé}} = 1426,08 \text{ g}$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau N° 10.

La même procédure a été utilisée pour les autres pétroles bruts Algériens et les résultats sont donnés dans les tableaux N° 6, 7, 8 et 9.

TABLEAU N° 6 : TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION ET DENSITÉ DU PÉTROLE BRUT MEREKSEN

Fraction	Intervalle de distillation	Densité	% P	% P cumulé	% P*	% P* cumulé
Condensat.	-	0,5672	3,53	3,53	4,62	4,62
1	25,5-30	0,6286	0,83	4,36	1,08	5,70
2	30-35	0,6306	1,08	5,44	1,41	7,11
3	35-40	0,6357	0,93	6,37	1,21	8,32
4	40-50	0,6578	0,34	6,71	0,44	8,76
5	50-55	0,6638	0,40	7,11	0,52	9,28
6	55-60	0,6656	0,69	7,80	0,90	10,18
7	60-65	0,6715	1,13	8,93	1,48	11,66
8	65-70	0,6861	1,77	10,70	2,31	13,97
9	70-75	0,7064	0,61	11,31	0,79	14,76
10	75-80	0,7107	0,56	11,87	0,73	15,49
11	80-85	0,7086	2,26	14,13	2,96	18,45
12	85-90	0,7177	0,40	14,53	0,52	18,97
13	90-95	0,7103	1,42	15,95	1,86	20,83
14	95-100	0,7185	2,51	18,46	3,28	24,11
15	100-110	0,7514	1,45	19,91	1,89	26,00
16	110-115	0,7410	1,92	21,83	2,51	28,51
17	115-120	0,7332	1,54	23,37	2,01	30,52
18	120-125	0,7355	0,56	23,93	0,73	31,25
19	125-130	0,7517	0,41	24,34	0,53	31,78
20	130-135	0,7501	2,25	26,59	2,94	34,72
21	135-140	0,7768	1,50	28,09	1,96	36,68
22	140-145	0,7633	1,34	29,43	1,75	38,43
23	145-150	0,7595	1,44	30,87	1,88	40,31
24	150-155	0,7693	0,96	31,83	1,25	41,56
25	155-160	0,7786	1,72	33,55	2,25	43,81
26	160-165	0,7885	0,68	34,23	0,89	44,70
27	165-170	0,7875	1,40	35,63	1,83	46,53
28	170-175	0,7813	1,55	37,18	2,03	48,56
29	175-180	0,7851	1,01	38,19	1,32	49,88
30	180-185	0,7910	1,22	39,41	1,59	51,47
31	185-190	0,7901	0,39	39,80	0,51	51,98
32	190-195	0,7875	1,11	40,91	1,45	53,43

Fraction	Intervalle de distillation	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
33	195-200	0,7934	1,32	42,33	1,72	55,15
34	200-205	0,8018	0,81	43,04	1,06	56,21
35	205-210	0,8003	0,93	43,97	1,21	57,42
36	210-215	0,7947	1,00	44,97	1,31	58,73
37	215-220	0,7978	1,12	46,09	1,46	60,19
38	220-227	0,8174	1,22	47,31	1,59	61,78
39	227-238,5	0,8150	1,80	49,11	2,35	64,13
40	238,5-250	0,8196	2,31	51,42	3,02	67,15
41	250-261,5	0,8257	2,70	54,12	3,53	70,68
42	261,5-273,5	0,8278	2,12	56,24	2,77	73,45
43	273,5-285	0,8373	2,20	58,44	2,88	76,33
44	285-291,5	0,8310	1,93	60,37	2,52	78,85
45	291,5-308	0,8332	2,34	62,71	3,06	81,91
46	308-310	0,8389	1,98	64,69	2,59	84,50
47	310-332	0,8462	1,99	66,68	2,60	87,10
48	332-360	0,8545	2,84	69,52	3,72	90,82
49	360-369,5	0,8573	1,14	70,66	1,49	92,31
50	369,5-380	0,8599	1,76	72,42	2,30	94,61
51	380-390	0,8612	1,92	74,34	2,51	97,12
52	390-400	0,8617	1,79	76,13	2,34	99,46
Résidu	+ 400	0,9035	23,87	100	-	-

TABLEAU N° 7 : TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION ET DENSITÉ DU PÉTROLE BRUT DE GUELLALA

N° FP	Intervalle de distillation	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
Gaz		-	2,89	2,89	-	-
1	19,5-65	0,6480	5,28	8,17	7,87	7,87
2	65-70	0,6747	0,55	8,72	0,82	8,69
3	70-75	0,6782	1,46	10,18	2,17	10,86
4	75-80	0,6880	0,97	11,15	1,44	22,30
5	80-85	0,6972	1,36	12,51	2,03	14,33
6	85-90	0,7013	1,19	13,70	1,77	16,10
7	90-95	0,7070	0,87	14,57	1,29	17,39
8	95-100	0,7110	1,10	15,67	1,64	19,03
9	100-105	0,7168	1,45	17,12	2,16	21,19
10	105-110	0,7234	1,19	18,31	1,77	22,96
11	110-115	0,7302	1,39	19,70	2,07	25,03
12	115-120	0,7370	1,15	20,85	1,71	26,74
13	120-125	0,7413	0,89	21,74	1,33	28,06
14	125-130	0,7397	1,72	22,46	2,56	30,62
15	130-135	0,7618	0,46	23,29	0,68	31,36
16	135-140	0,7565	0,36	24,28	0,53	31,89
17	140-145	0,7527	1,10	25,38	1,64	33,53
18	145-150	0,7584	1,65	27,03	2,46	35,99
19	150-155	0,7673	0,51	27,54	0,76	36,75
20	155-160	0,7719	0,62	28,16	0,92	37,67
21	160-165	0,7736	0,94	29,10	1,40	39,07
22	165-170	0,7750	1,64	30,74	2,44	41,51
23	170-175	0,7798	1,46	32,20	2,17	43,68
24	175-180	0,7831	1,12	33,32	1,67	45,35
25	180-185	0,7869	1,29	34,61	1,92	47,27
26	185-190	0,7879	0,31	34,92	0,46	47,73
27	190-195	0,7867	0,75	35,67	1,11	48,84
28	195-200	0,7950	1,32	36,99	1,96	50,80
29	200-205	0,8005	0,46	37,45	0,68	51,48
30	205-210	0,7958	0,84	38,29	1,25	52,73
31	210-215	0,7945	1,34	39,63	1,99	54,73
32	215-220	0,8010	1,15	40,78	1,71	56,44

N° FP	Intervalle de distillation	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P* cumulé
33	220-230	0,8113	1,94	42,72	2,89	59,33
34	230-240	0,8135	1,77	44,49	2,63	61,97
35	240-250	0,8216	2,15	46,64	3,20	65,17
36	250-260	0,8266	2,18	48,82	3,25	68,42
37	260-270	0,8315	2,06	50,88	3,07	71,49
38	270-280	0,8411	1,53	52,41	2,28	73,77
39	280-290	0,8343	1,82	54,23	2,71	76,48
40	290-300	0,8345	1,97	56,20	2,93	79,42
41	300-310	0,8427	1,76	57,96	2,62	82,04
42	310-320	0,8459	1,86	59,82	2,77	84,81
43	320-330	0,8576	0,17	59,99	0,25	85,06
44	330-340	0,8580	2,53	62,52	3,77	88,83
45	340-350	0,8604	1,47	63,99	2,19	91,10
46	350-360	0,8632	2,43	66,42	3,62	94,72
47	360-370	0,8666	1,78	68,20	2,65	97,37
48	370-380	0,8693	1,75	69,95	2,60	99,97
Résidu	+ 380	0,9170	30,05	100	-	-

TABLEAU N° 8 : TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION ET DENSITÉ DU PÉTROLE BRUT DE OHANET

N° FP	Teb (C°)	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
1	48	0,6631	1,98	1,98	3,43	3,43
2	52	0,6655	0,50	2,49	0,87	4,30
3	56	0,6671	0,74	3,23	1,28	5,58
4	60	0,6691	0,35	3,58	0,60	6,18
5	64	0,6741	0,35	3,93	0,60	6,78
6	68	0,6747	0,43	4,36	0,74	7,52
7	72	0,66770	0,27	4,63	0,47	7,99
8	76	0,6798	0,27	4,91	0,47	8,46
9	80	0,6952	0,70	5,61	1,21	9,67
10	84	0,6977	0,35	5,91	0,60	10,27
11	88	0,7065	0,31	6,27	0,54	10,81
12	92	0,7128	0,43	6,70	0,74	11,55
13	96	0,7164	0,58	7,28	1,01	12,56
14	100	0,7172	0,43	7,71	0,74	13,30
15	104	0,7173	0,58	8,02	0,54	13,84
16	108	0,7177	0,43	8,37	0,60	14,44
17	112	0,7241	0,31	8,80	0,74	15,18
18	116	0,7318	0,35	9,31	0,87	16,05
19	120	0,7419	0,43	10,01	1,21	17,26
20	124	0,7471	0,50	10,59	1,01	18,57
21	128	0,7485	0,70	10,99	0,67	18,94
22	132	0,7535	0,58	11,34	0,60	19,54
23	136	0,7552	0,39	11,69	0,60	20,14
24	140	0,7570	0,35	12,04	0,60	20,74
25	144	0,7589	0,35	12,47	0,74	21,48
26	148	0,7605	0,35	12,93	0,81	22,29
27	152	0,7620	0,43	13,24	0,54	22,83
28	156	0,7645	0,47	13,87	1,07	23,90
29	160	0,7671	0,31	14,57	1,21	25,11
30	164	0,7677	0,62	14,92	0,60	25,71
31	168	0,7712	0,70	15,39	0,81	26,52
32	172	0,7742	0,35	16,17	1,34	27,86
33	176	0,7743	0,47	16,60	0,74	28,60
34	180	0,7743	0,78	16,87	0,47	29,07

N° FP	Teb (C°)	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
35	184	0,7749	0,35	17,22	0,60	29,67
36	188	0,7759	0,23	17,45	0,40	30,04
37	192	0,7764	1,52	18,97	2,62	32,69
38	196	0,7812	0,50	19,47	0,87	33,56
39	200	0,7815	0,27	19,74	0,47	34,03
40	204	0,7817	0,54	20,28	0,94	34,97
41	208	0,7820	0,43	20,71	0,74	35,71
42	212	0,7829	1,01	21,72	1,75	37,46
43	216	0,7831	2,70	24,42	4,78	42,24
44	222,5	0,7842	6,35	30,44	10,97	53,21
45	255,5	0,7904	1,63	32,47	2,83	56,04
46	288,5	0,804	2,34	34,41	4,04	60,08
47	321,5	0,8170	0,50	34,92	0,87	60,95
48	345	0,8269	4,36	39,28	7,54	68,49
49	359	0,8357	2,29	41,58	3,97	72,46
50	373	0,8378	4,79	46,37	8,28	80,74
51	387	0,8496	4,56	50,93	7,87	88,60
52	401	0,8593	2,18	53,11	3,77	92,38
53	415	0,8676	4,52	57,63	7,62	100
Résidu	415 +	-	42,37	100	-	-

**TABLEAU N° 9 : TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION ET DENSITÉ DU
PÉTROLE BRUT 31**

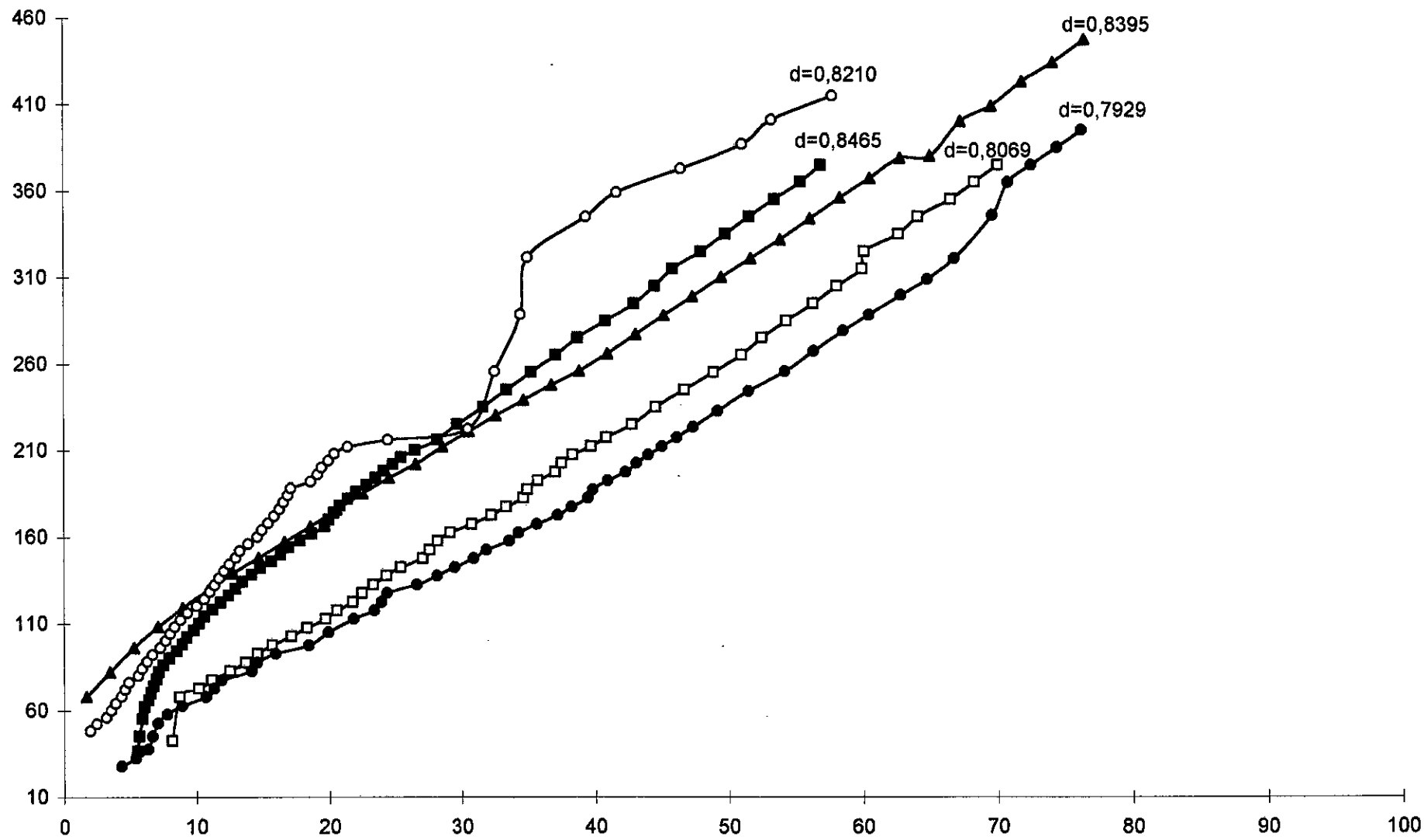
Fraction	Teb (C°)	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
6-8	68	0,677	1,71	1,71	2,24	2,24
8-10	82	0,698	1,76	3,47	2,30	4,54
10-12	96	0,712	1,80	5,27	2,35	6,89
12-14	108	0,722	1,82	7,09	2,38	9,27
14-16	119	0,734	1,85	8,94	2,43	11,70
16-18	129	0,745	1,88	10,82	2,46	14,16
18-20	139	0,754	1,91	12,73	2,50	16,66
20-22	148	0,762	1,93	14,66	2,52	19,18
22-24	157	0,768	1,94	16,60	2,54	21,72
24-26	166	0,7735	1,95	18,55	2,55	24,27
26-28	176	0,7785	1,97	20,52	2,58	26,85
28-30	185	0,783	1,98	22,50	2,59	29,44
30-32	194	0,787	1,99	24,49	2,60	32,04
32-34	202	0,7915	2,00	26,49	2,62	34,66
34-36	212	0,7955	2,01	28,50	2,63	37,29
36-38	221	0,800	2,02	30,52	2,64	39,93
38-40	230	0,8055	2,04	32,56	2,67	42,60
40-42	239	0,812	2,05	34,61	2,68	45,28
42-44	248	0,8185	2,07	36,68	2,71	47,99
44-46	256	0,8245	2,08	38,76	2,72	50,71
46-48	266	0,830	2,10	40,86	2,75	53,46
48-50	277	0,8345	2,11	42,97	2,76	56,22
50-52	288	0,840	2,12	45,09	2,77	58,99
52-54	299	0,845	2,14	47,23	2,80	61,79
54-56	310	0,851	2,15	49,38	2,81	64,60
56-58	321	0,8595	2,17	51,55	2,84	67,44
58-60	332	0,865	2,19	53,74	2,86	70,30
60-62	344	0,8705	2,20	55,94	2,88	73,18
62-64	356	0,8765	2,22	58,16	2,90	76,08
64-66	367	0,882	2,23	60,39	2,92	79,00
66-68	379	0,886	2,24	62,63	2,93	81,93
68-70	380	0,8895	2,25	64,88	2,94	84,87
70-72	400	0,895	2,26	67,14	2,96	87,83
72-74	409	0,900	2,28	69,42	2,98	90,81

Fraction	Teb° (C°)	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
74-76	423	0,9055	2,29	71,71	2,99	93,80
76-78	434	0,911	2,30	74,01	3,01	96,81
78-80	447	0,9155	2,31	76,32	3,02	99,83
80-100	447 +	0,976	24,73	100	-	-

TABLEAU N° 10 : TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION ET DENSITÉ DU PÉTROLE BRUT HRS 162

	Intervalle distillation	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
Pi	32,7	-	-	-	-	-
1	32,7-40	-	0,25	5,55	-	-
2	40-50	-	0,13	5,68	-	-
3	50-60	-	0,22	5,90	-	-
4	60-64	-	0,21	6,11	-	-
5	64-68	-	0,27	6,38	-	-
6	68-72	-	0,19	6,57	-	-
7	72-76	-	0,20	6,77	-	-
8	76-80	-	0,23	7,00	-	-
9	80-84	0,7172	0,17	7,17	0,34	0,34
10	84-88	0,7166	0,33	7,50	0,66	1
11	88-92	0,7162	0,46	7,96	0,92	1,92
12	92-96	0,7188	0,53	8,49	1,065	2,98
13	96-100	0,7232	0,45	8,94	0,904	3,88
14	100-104	0,7279	0,36	9,30	0,72	4,6
15	104-108	0,7284	0,51	9,81	1,02	5,62
16	108-112	0,7286	0,35	10,16	0,703	6,32
17	112-116	0,7289	0,40	10,56	0,804	7,12
18	116-120	0,7297	0,65	11,21	1,3	8,42
19	120-124	0,7322	0,59	11,8	1,18	9,60
20	124-128	0,7369	0,59	12,39	1,18	10,78
21	128-132	0,7426	0,51	12,90	1,02	11,8
22	132-136	0,7468	0,53	13,43	1,06	12,86
23	136-140	0,7493	0,68	14,11	1,365	14,22
24	140-144	0,7502	0,69	14,80	1,38	15,6
25	144-148	0,7532	0,82	15,62	1,64	17,24
26	148-152	0,7558	0,69	16,31	1,38	18,6
27	152-156	0,7592	0,63	16,94	1,26	19,86
28	156-160	0,7618	0,83	17,77	1,66	21,52
29	160-164	0,7650	0,91	18,68	1,82	23,34
30	164-168	0,7667	0,94	19,62	1,89	25,23
31	168-172	0,77	0,32	19,94	0,64	25,87
32	172-176	0,77	0,39	20,33	0,78	26,65
33	176-180	0,7709	0,47	20,80	0,94	27,59

	Intervalle distillation	Densité	% P	% Pcumulé	% P*	% P*cumulé
34	180-184	0,773	0,58	21,38	1,16	28,76
35	184-188	0,7753	0,62	22,00	1,24	30
36	188-192	0,7773	0,77	22,77	1,55	31,54
37	192-196	0,7795	0,73	23,50	1,46	33
38	196-200	0,7817	0,57	24,07	1,14	34,4
39	200-204	0,7838	0,70	24,77	1,4	35,54
40	204-208	0,7853	0,65	25,42	1,3	36,84
41	208-212	0,7866	1,03	26,45	2,07	38,91
42	212-220	0,7959	1,67	28,12	3,35	42,26
43	220-230	0,7970	1,51	29,63	3,03	45,29
44	230-240	0,8010	1,95	31,58	3,92	49,20
45	240-250	0,8064	1,79	33,37	3,59	52,79
46	250-260	0,8104	1,79	35,16	3,59	56,38
47	260-270	0,8149	1,87	37,03	3,75	60,13
48	270-280	0,8210	1,62	38,65	3,25	63,38
49	280-290	0,8222	2,02	40,73	4,09	67,47
50	290-300	0,8256	2,12	42,85	4,26	71,73
51	300-310	0,8347	1,57	44,42	3,15	74,88
52	310-320	0,8332	1,34	45,76	2,69	77,54
53	320-330	0,8366	2,09	47,85	4,2	81,74
54	330-340	0,8407	1,80	49,65	3,61	85,35
55	340-350	0,8437	1,81	51,46	3,63	88,98
56	350-360	0,8470	1,87	53,33	3,77	92,75
57	360-370	0,8539	1,93	55,26	3,85	96,6
58	370-380	0,8512	1,50	56,76	3,01	99,61
59	380 +	0,9159	43,29	100	-	-



COMMENTAIRE :

De l'exploitation des différentes courbes TBP représentées par la figure (1), il ressort que :

✿ Plus le pétrole est léger, plus il présente une fraction légère large ($T_{eb} < 200 \text{ } ^\circ\text{C}$). En effet, cette dernière représente un pourcentage volumique distillé de 55% pour MEREK - SEN, alors que ce pourcentage est plus faible pour le pétrole brut HRS 162 (27,47%).

La faible proportion en fraction légère est au dépend d'un rendement élevé en résidu ($T_{eb} > 380 \text{ } ^\circ\text{C}$).

L'allure de ces courbes permet d'avoir une idée pour la nature du brut, notamment le rendement en essence qu'il peut retenir.

4- DÉCOMPOSITION DE LA FRACTION PÉTROLIÈRE LARGE :

La fraction pétrolière large issu de la distillation TBP de chaque pétrole brut est caractérisé par la température d'ébullition et la densité en fonction du nouveau pourcentage en poids distillé cumulé.

A partir de ces valeurs qui sont données dans les tableaux correspondants aux pétroles bruts Algériens utilisés dans cette étude, et en suivant la procédure de caractérisation donnée par Edmister [4], nous avons subdivisé la fraction pétrolière en 15 pseudo-composés dont le nombre a été retenu suite à une étude comparative qui sera donné dans la partie " Détermination de la courbe de phase enveloppe et des courbes isotitres ".

Nous avons déterminé pour ces pseudo-composés la température d'ébullition et la densité par interpolation linéaire d'un polynôme de degré cinq à partir de la régression de la température et de la densité en fonction du nouveau pourcentage en poids cumulé.

Le calcul de la composition des pseudo-composés dans l'alimentation nécessite la connaissance de la masse moléculaire de ces derniers qui est obtenue à partir de la corrélation de RIAZI DAUBERT donnée par l'équation (13).

Le nombre de mole de chaque pseudo-composé n'est autres que le rapport de son poids par sa masse moléculaire.

Les résultats de ce fractionnement sont donnés dans les tableaux numérotés de (11) jusqu'à (15).

TABLEAU N° 11 : LES PROPRIÉTÉS MOYENNES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE DE MEREKSEN

NA	Fraction molaire	Teb (°C)	d
1	0,1180	20,56	0,6118
2	0,1044	50,58	0,6638
3	0,0974	76,19	0,7018
4	0,0871	98,72	0,7293
5	0,0806	119,38	0,7494
6	0,0748	139,21	0,7645
7	0,0694	159,11	0,7768
8	0,0641	179,84	0,7878
9	0,0588	202,00	0,7986
10	0,0537	226,05	0,8099
11	0,0486	252,30	0,8217
12	0,0436	280,93	0,8338
13	0,0387	311,94	0,8452
14	0,0340	345,21	0,8548
15	0,0296	380,47	0,8607

TABLEAU N° 12 : LES PROPRIÉTÉS MOYENNES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE DE GUELLALA

N°	Fraction molaire	Teb (°C)	d
1	0,1190	27,15	0,6476
2	0,1047	58,72	0,6795
3	0,0941	85,85	0,7064
4	0,0859	109,83	0,7292
5	0,0791	131,78	0,7486
6	0,0732	152,63	0,7655
7	0,0678	173,18	0,7804
8	0,0627	194,01	0,7937
9	0,0578	215,56	0,8061
10	0,0531	238,09	0,8176
11	0,0486	261,68	0,8286
12	0,0442	286,26	0,8391
13	0,0402	311,58	0,8492
14	0,0365	337,20	0,8587
15	0,0331	362,53	0,8675

TABLEAU N° 13 : LES PROPRIÉTÉS MOYENNES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE D'OHANET

NA	Fraction molaire	Teb (°C)	d
1	0,1346	41,91	0,6537
2	0,1134	85,39	0,7019
3	0,0994	120,08	0,7359
4	0,0891	149,19	0,7593
5	0,0806	175,30	0,7751
6	0,0731	200,39	0,7859
7	0,0661	225,82	0,7939
8	0,595	252,38	0,8007
9	0,0533	280,21	0,8077
10	0,0476	308,88	0,8155
11	0,0426	337,33	0,8247
12	0,0385	363,92	0,8350
13	0,0355	386,37	0,8458
14	0,0336	401,84	0,8563
15	0,0332	406,83	0,8648

TABLEAU N° 14 : LES PROPRIÉTÉS MOYENNES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE PB 31

N°	Fraction molaire	Teb (°C)	d
1	0,1220	75,93	0,6932
2	0,1072	109,61	0,7269
3	0,0962	138,43	0,7520
4	0,0874	163,93	0,7710
5	0,8000	187,42	0,7859
6	0,0735	209,97	0,7986
7	0,0675	232,42	0,8103
8	0,0619	255,40	0,8221
9	0,0566	279,28	0,8346
10	0,0517	304,22	0,8480
11	0,0470	330,14	0,8623
12	0,0427	356,73	0,8768
13	0,0388	383,46	0,8908
14	0,0353	409,56	0,9030
15	0,0322	434,02	0,9118

TABLEAU N° 15 : LES PROPRIÉTÉS MOYENNES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE HRS 162

NA	Fraction molaire	Teb (°C)	d
1	0,1097	95,67	0,7224
2	0,0984	123,07	0,7376
3	0,0898	146,64	0,7518
4	0,0829	167,42	0,7647
5	0,0772	186,32	0,7765
6	0,0772	204,08	0,7869
7	0,0676	221,31	0,7962
8	0,0633	238,49	0,8045
9	0,0592	255,93	0,8119
10	0,0553	273,81	0,8186
11	0,0515	292,18	0,8251
12	0,0479	310,92	0,8316
13	0,0446	329,79	0,8387
14	0,0416	348,39	0,8467
15	0,0390	366,19	0,8562

5- CALCUL DES PROPRIÉTÉS DES PSEUDO-COMPOSÉS :

Pour pouvoir appliquer les modèles d'équations d'état de SRK et de PR aux 15 pseudo-composés, il est nécessaire de calculer les propriétés critiques (température et pression) ainsi que la facteur acentrique, en vue de déterminer les paramètres a et b des équations d'état.

Pedersen et Col. [39] ont fait une étude comparative de différentes corrélations empiriques. Il en ressort que les corrélations de Lee-Kesler donnent de bons résultats, pour cela elles ont été retenues pour le calcul de ces propriétés des pseudo-composés pour chaque pétrole brut.

En remplaçant par les différentes valeurs de la densité et de la température d'ébullition que nous avons déterminé précédemment pour chaque pseudo-composés dans les corrélations données par les équations n° (80), n° (81) et n° (88) pour $T_{br} < 0,8$ et n° (89) pour $T_{br} \geq 0,8$, nous calculons les paramètres critiques et le facteur acentrique.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux numérotés de (16) à (20).

TABLEAU N° 16 : PROPRIÉTÉS CRITIQUES, FACTEUR ACENTRIQUE DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT DE MEREKSEN

N°	T _c (K)	P _c (K)	ω
1	450,57	32,422	0,1801
2	489,58	32,157	0,2248
3	522,04	31,342	0,2588
4	549,37	30,157	0,2889
5	573,07	28,722	0,3186
6	594,57	27,126	0,3498
7	615,09	25,436	0,3839
8	635,63	23,704	0,4221
9	656,96	21,963	0,4653
10	679,57	20,233	0,5144
11	703,72	18,518	0,5708
12	729,38	16,810	0,6359
13	756,21	15,088	0,7118
14	783,58	13,330	0,8018
15	810,53	11,509	0,9564

TABLEAU N° 17 : PROPRIÉTÉS CRITIQUES ET FACTEUR ACENTRIQUE DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE DE GUELLALA

N°	T _c (K)	P _c (atm)	ω
1	462,75	35,273	0,1922
2	500,57	32,281	0,2353
3	532,25	30,089	0,2742
4	559,61	28,329	0,3098
5	584,00	26,789	0,3437
6	606,52	25,345	0,3774
7	627,98	23,925	0,4125
8	649,02	22,493	0,4503
9	670,08	21,042	0,4918
10	691,41	19,580	0,5377
11	713,13	18,125	0,5886
12	735,16	16,704	0,6446
13	757,32	15,343	0,7055
14	779,25	14,066	0,7706
15	800,48	12,894	0,8387

TABLEAU N° 18 : PROPRIÉTÉS CRITIQUES ET FACTEUR ACENTRIQUE DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉROLE BRUT D'OHANET

N°	T _c (K)	P _c (atm)	ω
1	479,08	32,786	0,2126
2	530,86	29,716	0,2748
3	570,49	27,374	0,3267
4	601,94	25,284	0,3739
5	628,30	23,242	0,4211
6	651,91	21,185	0,4719
7	674,47	19,128	0,5286
8	697,04	17,132	0,5926
9	720,12	15,275	0,6638
10	743,69	13,631	0,7407
11	767,17	12,261	0,8198
12	789,50	11,205	0,9426
13	809,04	10,497	0,9968
14	823,57	10,173	1,0288
15	830,24	10,300	1,0310

TABLEAU N° 19 : PROPRIÉTÉS CRITIQUES ET FACTEUR ACENTRIQUE DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT 31

N°	T _c (K)	P _c (atm)	ω
1	520,05	30,495	0,2608
2	558,88	28,148	0,3104
3	590,70	26,134	0,3555
4	617,62	24,323	0,3985
5	641,36	22,651	0,4411
6	663,36	21,089	0,4846
7	684,71	19,627	0,5302
8	706,22	18,264	0,5786
9	728,42	16,998	0,6302
10	751,51	15,827	0,6853
11	775,42	14,744	0,7436
12	799,77	13,739	0,8052
13	823,88	12,793	0,8696
14	846,73	11,886	0,9790
15	867,01	10,993	1,0376

TABLEAU N° 20 : PROPRIÉTÉS CRITIQUES ET FACTEUR ACENTRIQUE DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE HRS 162

N°	T _c (K)	P _c (atm)	ω
1	544,98	29,997	0,2861
2	573,56	27,080	0,3318
3	597,77	24,987	0,3730
4	618,86	23,375	0,4105
5	637,76	22,045	0,4457
6	655,18	20,862	0,4801
7	671,66	19,743	0,5150
8	687,60	18,644	0,5516
9	703,33	17,547	0,5908
10	719,02	16,457	0,6331
11	734,82	15,395	0,6785
12	750,75	14,390	0,7265
13	766,80	13,480	0,7758
14	782,90	12,706	0,8244
15	798,90	12,108	0,9188

L'application des deux équations d'état cubiques couplées à la méthode de contribution de groupe (SRKCG et PRCG) aux 15 pseudo-composé nécessite la connaissance de la distribution PNA obtenue par la méthode de RIAZI DAUBERT [5] [6] donnée par les équations numérotées de (27) jusqu'à (33).

La masse molaire qui nous permet de déterminer la composition en chaque famille d'hydrocarbure, a été calculée par la corrélation de RIAZI- DAUBERT [24], donnée par l'équation n° (4).

Par la suite nous avons calculé les variables F_1 , F_2 , F_3 et F_4 pour chaque pseudo-composés, en appliquant la règle d'additivité des différentes familles d'hydrocarbures.

$$F_i = X_p F_{ip} + X_N F_{iN} + X_A F_{iA}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux n° (21), (22), (23), (24) et (25).

TABLEAU N° 21 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT DE MEREKSEN

N°	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	X _p	X _n	X _A
1	11,67	4931,36	0,80	0,68	0,6661	0,1522	0,1817
2	14,44	7019,85	0,87	0,75	0,8097	0,1297	0,0606
3	16,51	8681,55	0,91	0,79	0,7096	0,1831	0,1073
4	18,45	10248,61	0,95	0,82	0,6375	0,2175	0,1450
5	20,38	11819,50	0,98	0,86	0,5845	0,2412	0,1743
6	22,41	13485,32	1,02	0,89	0,5440	0,2589	0,1971
7	24,67	15345,89	1,06	0,93	0,5103	0,2735	0,2162
8	27,28	17522,01	1,11	0,97	0,4800	0,2860	0,2340
9	30,42	20169,91	1,16	1,02	0,4500	0,2970	0,2530
10	34,32	23496,40	1,23	1,08	0,4191	0,3062	0,2747
11	39,29	27793,77	1,30	1,15	0,3867	0,3130	0,3003
12	45,78	33473,59	1,39	1,23	0,3535	0,3170	0,3295
13	54,40	41136,35	1,50	1,32	0,3218	0,3182	0,3600
14	66,10	51732,48	1,62	1,43	0,2863	0,3652	0,3485
15	81,96	66525,22	1,76	1,54	0,2690	0,3638	0,3672

TABLEAU N° 22 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT DE GUELLALA

N°	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	X _p	X _n	X _A
1	12,30	5475,94	0,82	0,71	0,8296	0,1188	0,0516
2	15,06	7529,17	0,88	0,76	0,7686	0,1519	0,0804
3	17,41	9370,94	0,93	0,80	0,6959	0,1944	0,1097
4	19,60	11129,60	0,97	0,84	0,6351	0,2263	0,1386
5	21,76	12896,55	1,01	0,88	0,5835	0,2501	0,1664
6	24,01	14760,99	1,05	0,92	0,5387	0,2682	0,1931
7	26,47	16819,02	1,09	0,96	0,4991	0,2824	0,2185
8	29,26	19180,16	1,14	1,00	0,4632	0,2935	0,2433
9	32,53	21973,12	1,20	1,05	0,4299	0,3021	0,2680
10	36,45	25352,42	1,26	1,11	0,3985	0,3085	0,2930
11	41,22	29497,52	1,33	1,17	0,3684	0,3127	0,3189
12	47,05	34622,90	1,41	1,24	0,3394	0,3144	0,3462
13	54,16	40958,85	1,50	1,32	0,3115	0,3135	0,3750
14	52,75	48729,53	1,59	1,40	0,2850	0,3102	0,4048
15	72,96	58152,47	1,68	1,48	0,2533	0,3515	0,3952

TABLEAU N° 23 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT D'OHANET

N°	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	X _p	X _n	X _A
1	13,93	6525,19	0,86	0,74	0,8950	0,0983	0,0067
2	17,42	9355,22	0,93	0,80	0,7069	0,1911	0,1020
3	20,63	11946,03	0,99	0,86	0,6165	0,2371	0,1464
4	23,67	14459,01	1,04	0,91	0,5542	0,2650	0,1808
5	26,83	17088,62	1,10	0,97	0,5115	0,2838	0,2047
6	30,36	20049,76	1,16	1,02	0,4815	0,2987	0,2198
7	34,55	23595,34	1,23	1,08	0,459	0,3122	0,2288
8	39,71	28022,17	1,31	1,15	0,4397	0,3252	0,2351
9	46,20	33660,82	1,39	1,23	0,4206	0,3375	0,2419
10	54,31	40822,17	1,49	1,32	0,3995	0,3481	0,2524
11	64,10	49651,35	1,60	1,41	0,3754	0,3551	0,2695
12	75,07	59811,62	1,69	1,49	0,3366	0,3921	0,2713
13	85,92	70139,87	1,78	1,57	0,3071	0,3867	0,3062
14	94,19	78249,10	1,85	1,62	0,2793	0,3724	0,3483
15	96,69	80800,34	1,87	1,64	0,2571	0,3562	0,3867

TABLEAU N° 24 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT DU PB 31

N°	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	X _p	X _n	X _A
1	16,58	8696,86	0,91	0,79	0,7306	0,1770	0,0924
2	19,61	11122,83	0,97	0,84	0,6407	0,2250	0,1343
3	22,49	13481,61	1,02	0,89	0,5740	0,2560	0,1700
4	25,37	15880,08	1,08	0,94	0,5234	0,2763	0,2003
5	28,40	18425,20	1,13	0,99	0,4833	0,2907	0,2260
6	31,71	21243,68	1,18	1,04	0,4491	0,3015	0,2494
7	35,49	24492,09	1,24	1,10	0,4173	0,3093	0,2734
8	39,95	28363,67	1,31	1,16	0,3854	0,3142	0,3004
9	45,33	33093,85	1,39	1,22	0,3515	0,3155	0,3330
10	51,92	38962,27	1,47	1,30	0,3152	0,3122	0,3726
11	60,01	46290,00	1,56	1,38	0,2763	0,3033	0,4204
12	70,00	55502,38	1,66	1,46	0,2312	0,3363	0,4325
13	81,87	66759,46	1,77	1,55	0,1953	0,3055	0,4992
14	95,77	80349,57	1,88	1,64	0,1643	0,2623	0,5734
15	111,39	96206,51	1,98	1,73	0,1417	0,2146	0,6437

TABLEAU N° 25 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PSEUDO-COMPOSÉS DU PÉTROLE BRUT HRS 162

N°	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	X _p	X _n	X _A
1	18,22	10044,13	0,95	0,82	0,6547	0,2117	0,1336
2	20,93	12191,84	0,99	0,87	0,6118	0,2400	0,1482
3	23,47	14254,55	1,04	0,91	0,5730	0,2617	0,1653
4	25,92	16288,42	1,09	0,95	0,5380	0,2783	0,1837
5	28,38	18355,83	1,13	0,99	0,5066	0,2909	0,2025
6	30,94	20529,09	1,17	1,03	0,4785	0,3008	0,2207
7	33,70	22891,54	1,22	1,07	0,4535	0,3087	0,2378
8	36,77	25537,43	1,26	1,11	0,4312	0,3153	0,2535
9	40,27	28570,94	1,32	1,16	0,4111	0,3209	0,2680
10	44,32	32103,60	1,37	1,21	0,3926	0,3257	0,2817
11	49,03	36247,95	1,43	1,26	0,3749	0,3398	0,2953
12	54,48	41103,75	1,50	1,32	0,3571	0,3327	0,3102
13	60,73	46731,78	1,57	1,38	0,3381	0,3337	0,3282
14	67,72	53138,61	1,63	1,44	0,3068	0,3750	0,3182
15	75,16	60093,11	1,70	1,50	0,2814	0,3685	0,3501

6- DÉTERMINATION DE LA COURBE ENVELOPPE ET DES COURBES ISOTITRES :

6-1 COURBES DE PHASE ENVELOPPE :

La courbe de la phase enveloppe consiste en deux branches (la courbe de bulle et la courbe de rosée) qui se rejoignent au point critique. Les algorithmes de calcul du point de bulle et du point rosée sont décrits en annexe. Le calcul consiste à déterminer à température constante et composition de l'alimentation constante, la valeur de la pression et de la composition de la phase vapeur (point de bulle) ou de la phase liquide (point de rosée).

6-2 COURBES ISOTITRES :

Ces courbes correspondent à un rapport (V/F) constant le long du diagramme PT, la méthode de calcul consiste à la détermination pour une température et une pression données, le rapport (V/F) ainsi que la composition des deux phases (liquide et vapeur). L'algorithme adopté est donné en annexe.

6-3 INFLUENCE DU NOMBRE DES PSEUDO-COMPOSÉS PAR LE CALCUL DES ÉQUILIBRES PHASES :

La procédure de caractérisation d'EDMISTER utilisée dans cette étude consiste en la subdivision de la fraction pétrolière large en un certain nombre de pseudo-composés.

Il nous a semblé cependant important d'étudier l'influence du choix du nombre des pseudo-composés dans le calcul d'équilibre de phases. A cet effet, nous avons considéré le pétrole brut de Hassi R'mel HRS 162 que nous avons subdivisé dans un premier temps en 10 pseudo-composés, puis en 15 et enfin en 20 pseudo-composés.

Les résultats de ce calcul effectué pour ces trois différentes décomposition sont regroupées dans les tableaux n° (26) jusqu'au n° (31).

TABLEAU N° 26 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 10 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	431,56	440,51	450,37	460,89	471,96	483,60	495,84	508,70	522,04	543,43	548,10
5	522,76	539,91	531,12	549,03	558,45	568,15	578,08	588,20	598,40	608,51	618,30
10	577,51	584,89	592,46	600,17	607,99	615,88	623,80	631,72	639,58	647,29	654,78
15	616,83	623,05	629,30	635,55	641,76	647,91	653,98	659,94	665,75	671,39	676,83
20	650,45	655,17	659,77	664,24	668,57	672,74	676,73	680,55	684,18	687,62	690,87
25	692,87	692,96	693,05	693,13	693,20	693,28	693,34	693,40	693,46	693,51	693,57

TABLEAU N° 27 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 10 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	431,68	440,63	450,48	460,99	472,05	483,68	495,91	508,76	522,08	535,47	548,15
5	523,48	531,82	540,58	549,69	559,09	568,75	578,66	588,76	598,94	609,04	618,83
10	578,12	585,46	592,99	600,66	608,44	616,29	624,18	632,07	639,89	647,58	655,05
15	627,05	623,22	629,42	635,61	641,77	647,88	653,90	659,81	665,59	671,19	676,60
20	650,14	654,80	659,34	663,75	668,02	672,13	676,07	679,83	683,41	686,81	690,01
24,9	691,18	691,30	691,41	691,50	691,59	691,68	691,74	691,81	691,88	691,94	692,00

TABLEAU N° 28 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	430,35	439,76	449,89	460,56	471,74	483,44	495,76	508,74	522,32	536,24	549,87
5	521,78	530,42	539,39	548,66	558,19	567,99	578,03	588,29	598,69	609,10	619,31
10	576,68	584,25	591,97	599,80	607,73	615,73	623,77	631,81	639,82	647,72	655,43
15	616,09	622,46	628,84	635,20	641,52	647,77	653,95	660,01	665,94	671,70	677,28
20	649,79	654,63	659,34	663,92	668,34	672,61	676,69	680,60	684,32	687,85	691,19
22	662,56	666,49	670,25	673,82	677,20	680,37	683,35	686,13	688,72	691,12	693,33
25	692,10	692,41	692,65	692,85	693,01	693,16	693,29	693,41	693,51	693,61	693,70

TABLEAU N° 29 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	430,46	439,87	449,99	460,66	471,83	483,53	495,84	508,8	522,38	536,28	549,93
5	522,49	540,07	531,11	549,31	558,82	568,60	578,62	588,86	599,24	609,63	618,84
10	577,27	584,81	592,50	600,29	608,18	616,14	624,15	632,16	640,14	648,01	655,70
15	616,31	622,63	628,96	635,27	641,53	647,74	653,87	659,89	665,77	671,50	677,05
20	649,28	654,50	658,91	663,42	667,79	671,99	676,03	678,88	685,56	687,04	690,33
22	663,09	667,10	670,93	674,56	678	681,24	684,27	687,12	689,76	692,21	694,47
25	691,36	691,50	691,61	691,72	691,81	691,90	691,98	692,06	692,13	692,19	692,26

TABLEAU N° 30 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 20 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	429,91	439,4	449,72	460,45	471,65	483,37	495,69	508,66	522,21	536,06	549,65
5	521,44	530,18	539,22	548,52	558,08	567,89	577,94	588,19	599,09	608,97	619,18
10	576,39	584,03	591,79	599,66	607,60	615,61	623,66	631,71	639,72	647,62	655,34
15	615,84	622,26	628,67	635,05	641,39	647,66	653,84	659,91	665,84	671,61	677,20
20	649,56	654,43	659,17	663,77	668,21	672,49	676,59	680,50	684,23	687,77	691,12
25	691,79	692,18	692,47	692,70	692,88	693,05	693,19	693,32	693,43	693,63	693,54

TABLEAU N° 31 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE
HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 20 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	430,02	439,61	449,82	460,54	471,74	483,46	495,77	508,72	522,26	536,10	549,71
5	522,15	539,89	530,87	549,17	558,71	568,5	578,52	588,76	599,13	609,5	619,70
10	576,98	584,59	592,32	600,14	608,06	616,03	624,04	632,06	640,03	647,90	655,60
15	616,05	622,42	628,78	635,11	641,40	647,62	653,76	659,78	665,68	671,41	676,96
20	649,24	654,05	658,73	663,27	667,65	671,87	675,92	679,78	683,46	686,96	690,26
25	691,16	691,32	691,46	691,58	691,69	691,79	691,87	691,96	692,04	692,11	692,18

COMMENTAIRES ET INTERPRÉTATIONS :

Au vu de la nature complexe des fractions pétrolières qui peuvent contenir plusieurs milliers d'hydrocarbures, plus le nombre de pseudo-composés est élevé meilleur est la représentation des propriétés. Cependant, nous pouvons constater que les résultats obtenus dans le cas où $n = 15$ pseudo-composés et $n = 20$ sont assez proches, mais aussi que plus le nombre de pseudo-composés est élevé plus les calculs sont laborieux surtout à hautes pressions.

Nous pouvons constater que les résultats obtenus pour $n = 10$ s'écartent par rapport aux valeurs, obtenus pour $n = 15$ et 20. Ce nombre de pseudo-composés ne permet pas dans ce cas de bien représenter la nature du fluide.

Nous pouvons conclure que le choix de $n = 15$ pseudo-composés est un compromis entre l'effort de calcul engendré par le nombre de pseudo-composés et la précision dans le calcul des équilibres de phases.

La décomposition en $n = 15$ pseudo-composés a été retenue pour le reste des calculs.

6-4 CALCUL DES COURBES DE PHASE ENVELOPPE :

Le calcul du flash isotherme et des points de bulle et de rosée, nous a permis de tracer les courbes enveloppes et les courbes isotitres relatives pour différentes fraction vaporisées (V/F) également respectivement à 0.3, 0.5 et 0.7 que nous avons choisie par commodité pour ne pas trop chargé le graphe.

Ces courbes sont représentées dans un diagramme " Pression - Température "; illustrées par les figures allant de (2) à (11).

Le point critique qui constitue la jonction des courbes de bulle et de rosée est déterminé par extrapolation de ces deux dernières courbes.

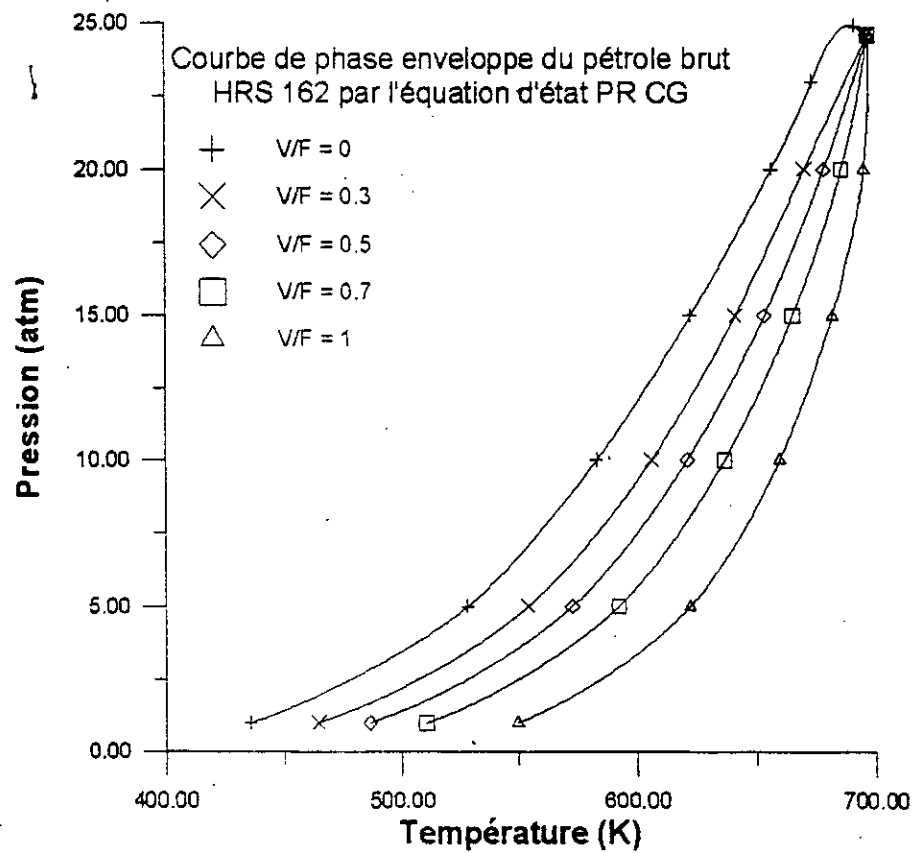
Les différentes valeurs qui nous ont permis de tracer ces différentes courbes de phases enveloppes pour les cinq pétroles brut Algériens et pour les quatre modèles d'équations d'état sont donnés dans les tableaux numérotés de (32) à (49).

TABLEAU N° 32 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DEPHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRKCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

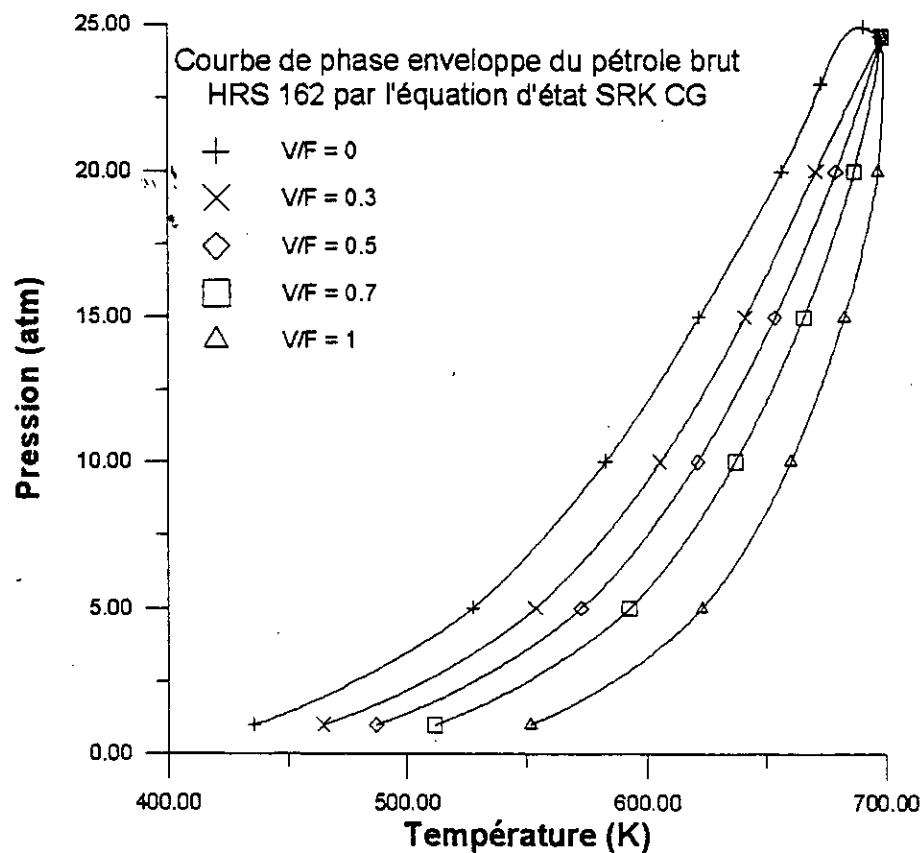
TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	435,85	444,99	454,75	464,99	475,71	486,96	498,84	511,43	524,67	538,22	551,41
5	52,52	535,98	544,75	553,78	563,06	572,62	582,436	592,48	602,70	612,94	622,99
10	582,65	690,12	697,72	605,43	613,22	621,07	28,98	636,89	644,76	652,53	660,12
15	622,36	628,68	634,99	641,27	647,50	653,65	659,71	665,65	671,43	677,04	682,45
20	656,54	661,34	666	670,49	674,80	678,93	682,86	686,57	690,08	693,37	696,45
25	697,59	697,79	697,95	698,09	698,20	698,31	698,40	698,49	698,57	698,64	698,71

TABLEAU N° 33 : RÉSULTATS DU CALCUL LA COURBE DE LA PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE HRS 162 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PRCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	435,80	444,86	454,53	464,67	475,26	486,36	498,05	510,39	523,32	536,54	549,45
5	528,02	536,40	545,08	554	563,18	572,60	582,26	592,15	602,18	612,24	622,14
10	583,02	590,41	597,91	605,51	613,18	620,92	628,69	636,47	644,21	651,85	659,33
15	622,36	628,57	634,78	640,94	647,06	653,09	659,03	664,85	670,52	676,02	681,33
20	656,04	660,72	665,25	669,62	673,82	677,82	681,63	685,24	688,63	691,82	394,80
24,9	695,84	695,95	696,04	696,12	696,20	696,27	696,34	696,40	696,46	696,51	696,58

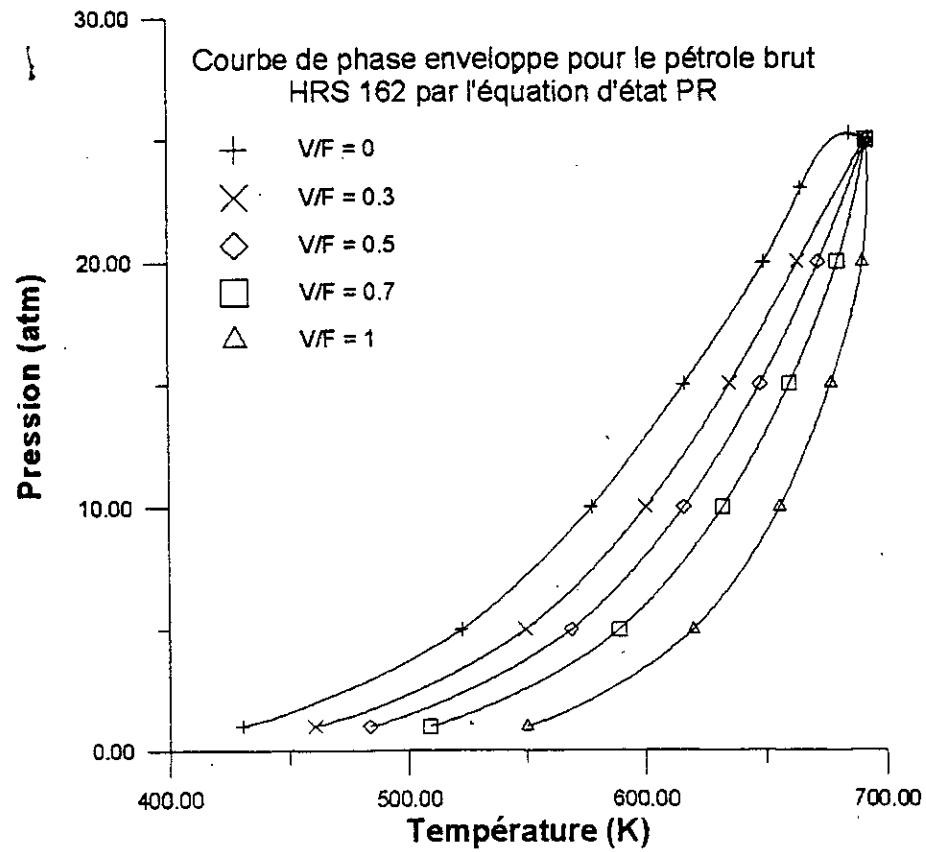


-a-

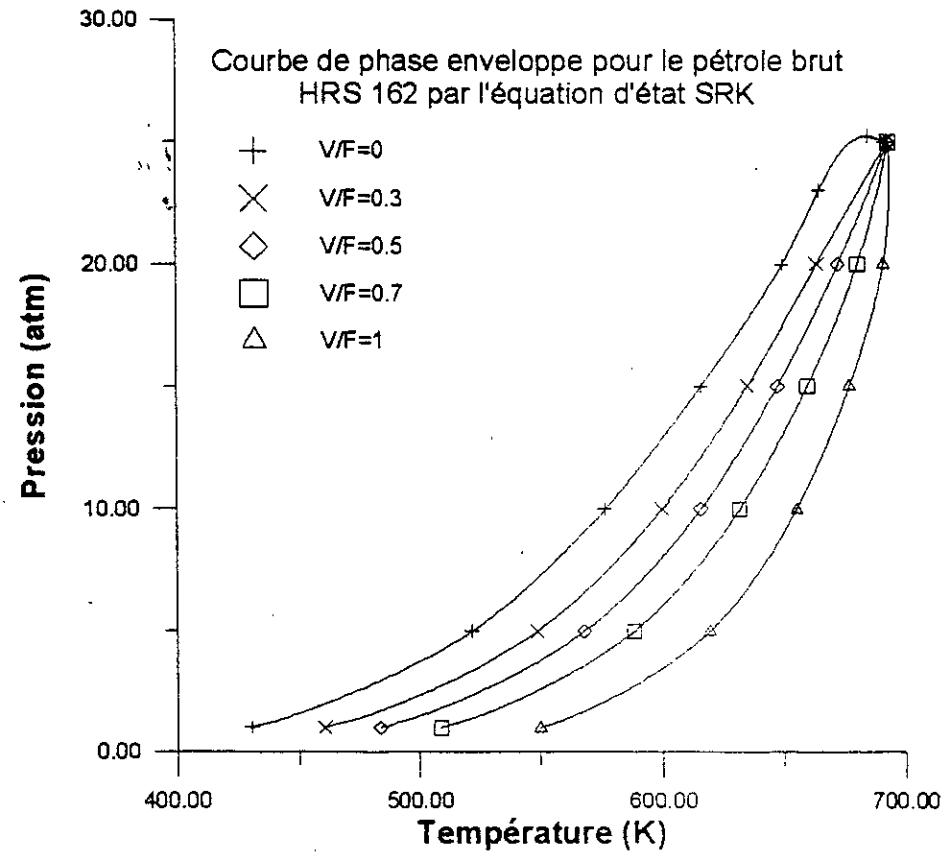


-b-

Figure 2



-a-



-b-

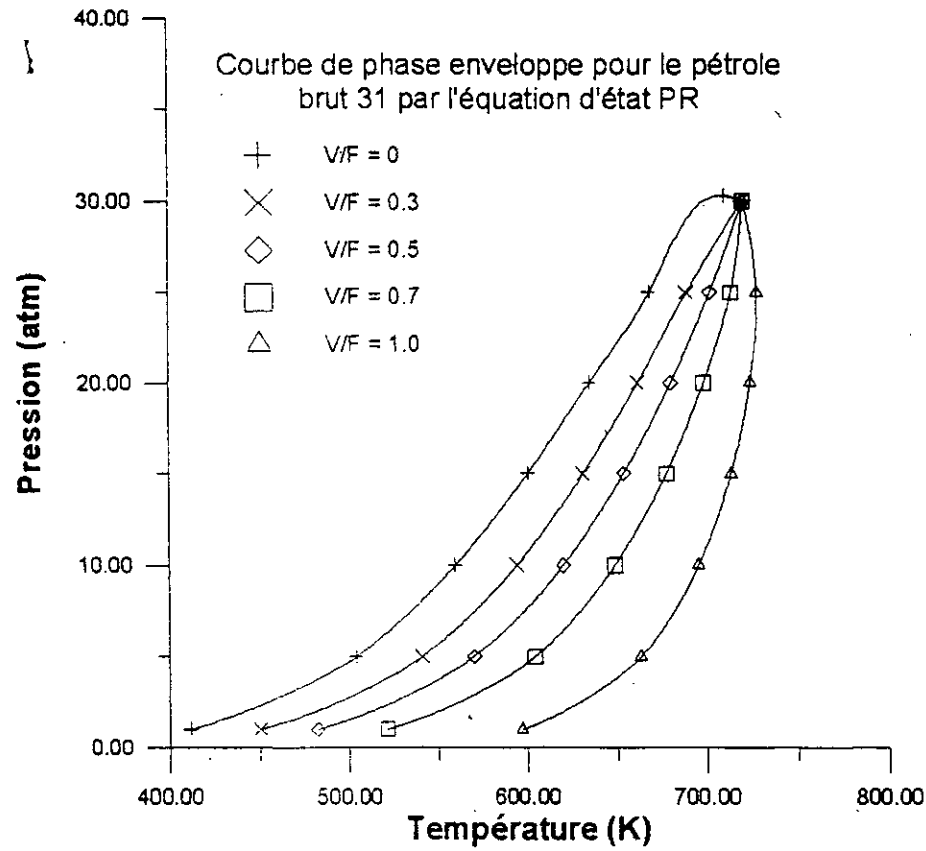
Figure 3

TABLEAU N° 34 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE PB 31 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

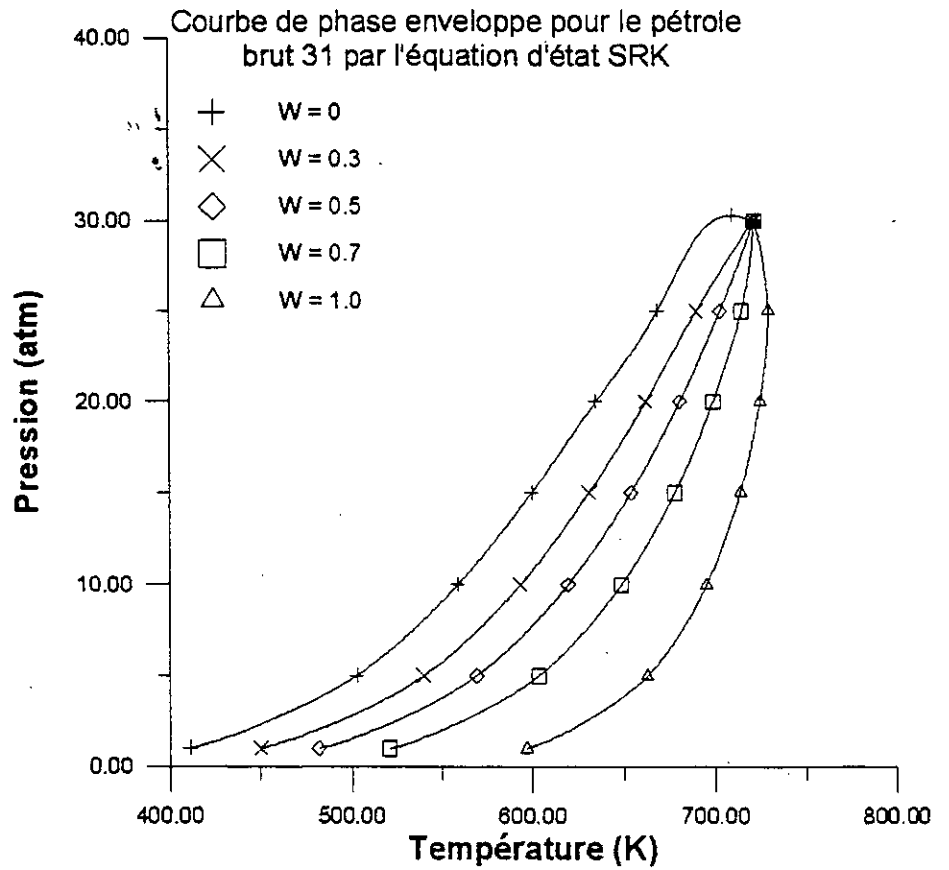
TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	411,4	423,1	436,13	450,25	465,45	482	500,33	521,10	544,82	571,42	596,7
5	502,98	515,54	526,94	540,14	554,23	569,36	585,74	603,54	622,79	642,95	662,72
10	559,09	570	581,48	593,56	606,26	619,67	633,81	648,69	664,16	679,88	695,25
15	600,01	610,05	620,47	631,25	642,40	653,91	665,76	677,85	690,05	702,13	713,84
20	635,05	643,95	653,00	662,18	671,44	680,75	690,03	699,20	708,16	716,72	725,00
25	668,86	676,07	683,16	690,07	696,75	703,16	709,23	714,93	720,23	725,10	729,55
30	721,35	721,47	721,58	721,69	721,79	721,88	721,97	722,06	722,15	722,23	722,31

TABLEAU N° 35 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE PB 31 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	411,58	423,25	436,25	450,35	465,54	482,08	500,42	521,17	544,86	571,14	596,73
5	503,77	515,28	527,64	540,82	544,87	569,97	586,30	604,07	623,25	643,88	663,14
10	559,78	570,63	582,06	594,07	606,72	620,05	634,12	648,93	664,34	680,00	695,35
15	600,34	610,30	620,63	631,33	642,39	653,82	665,57	677,58	689,70	701,72	713,37
20	634,86	673,66	652,61	661,68	670,84	680,04	689,21	698,28	707,15	715,71	723,86
25	669,08	675,16	682,12	688,90	695,46	701,74	707,70	713,29	718,49	723,27	727,63
30	719,37	719,45	719,52	719,59	719,65	719,72	719,78	719,84	719,90	719,96	720,02



-a-



-b-

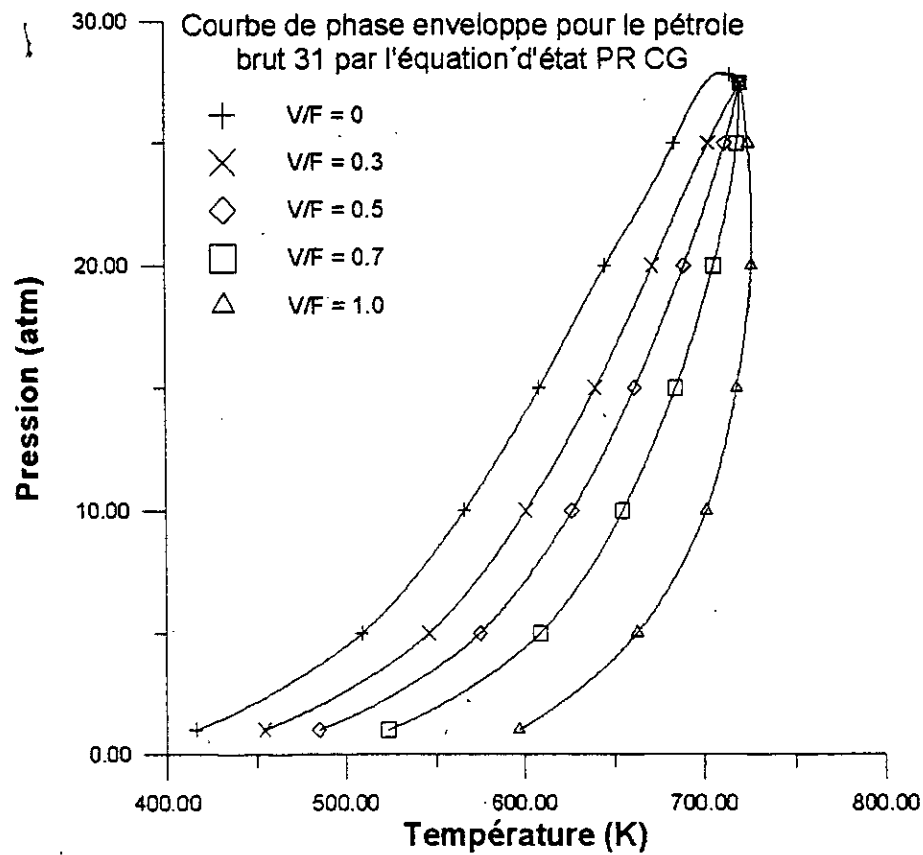
Figure 4

TABLEAU N° 36 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE PB 31 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRKCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	416,22	428,07	441,07	454,95	469,72	485,91	503,93	524,62	548,87	576,87	605,58
5	509,06	520,83	533,31	546,50	560,50	575,53	591,87	608,92	629,52	650,58	686
10	566,51	577,67	589,31	601,45	614,20	627,60	641,74	656,66	672,25	688,19	703,92
15	609	619,29	629,87	640,74	651,89	663,33	674,99	686,80	698,60	710,16	721,23
20	646,28	655,37	664,49	673,59	682,63	691,51	700,15	708,44	716,29	723,59	730,28
25	685,08	692,16	698,80	704,90	710,38	715,19	719,31	722,78	725,64	727,98	729,88
27,5	724,96	725,03	725,11	725,17	725,24	725,30	726,36	725,42	725,48	725,53	725,59

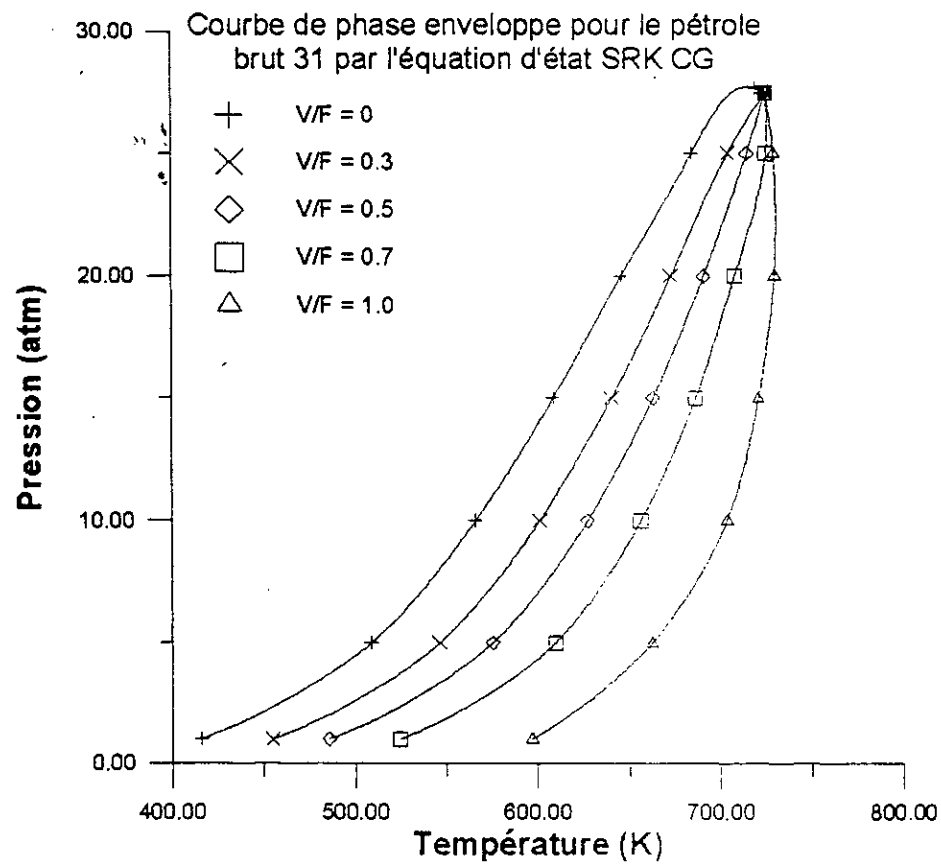
TABLEAU N° 37 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE PB 31 PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PRCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	415,97	427,74	440,63	454,39	469,09	485,05	502,82	523,14	546,79	573,84	601,58
5	509,36	521,03	533,4	546,46	560,30	575,13	591,22	608,81	628,05	648,64	669,48
10	566,71	577,74	589,23	601,22	613,75	626,91	640,76	655,33	670,52	686,05	701,40
15	608,86	618,98	629,37	640,01	650,92	662,07	673,42	684,88	696,32	707,53	718,29
20	645,71	654,57	663,43	672,25	680,98	689,53	697,82	705,77	713,27	720,24	726,64
25	684,46	691,19	697,42	703,07	708,07	712,38	716,01	719,01	721,44	723,39	724,95
27,1	720,25	720,35	720,45	720,54	720,63	720,72	720,79	720,86	720,93	721,00	721,07



-a-

Figure 5



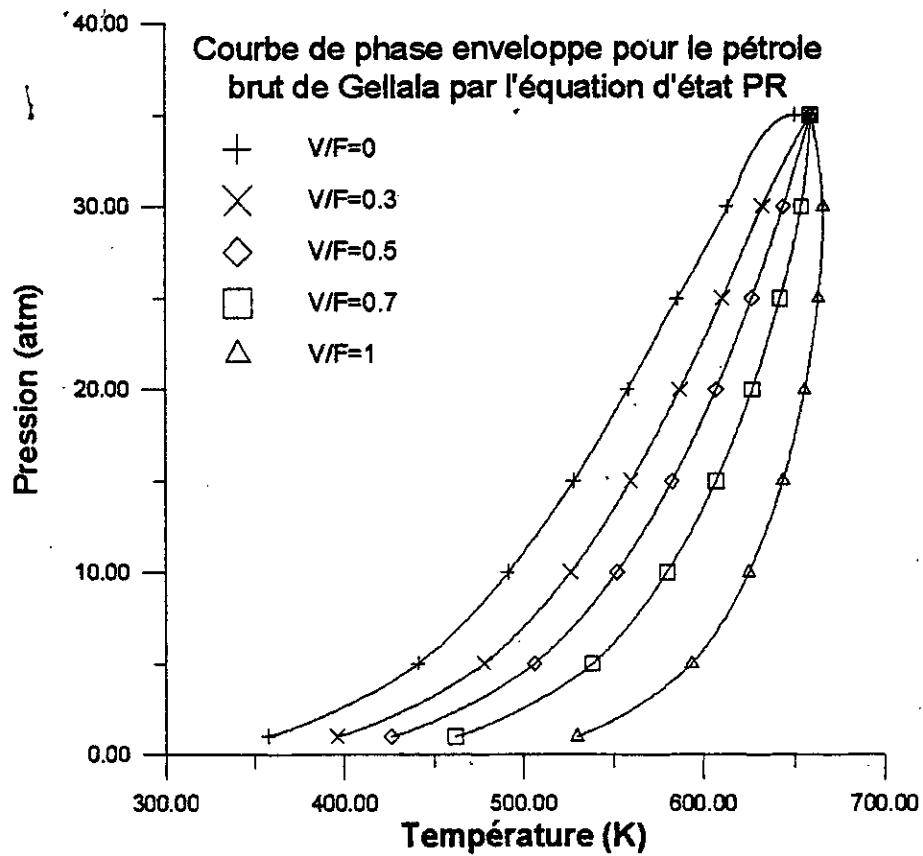
-b-

TABLEAU N° 38 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE GUELLALA PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

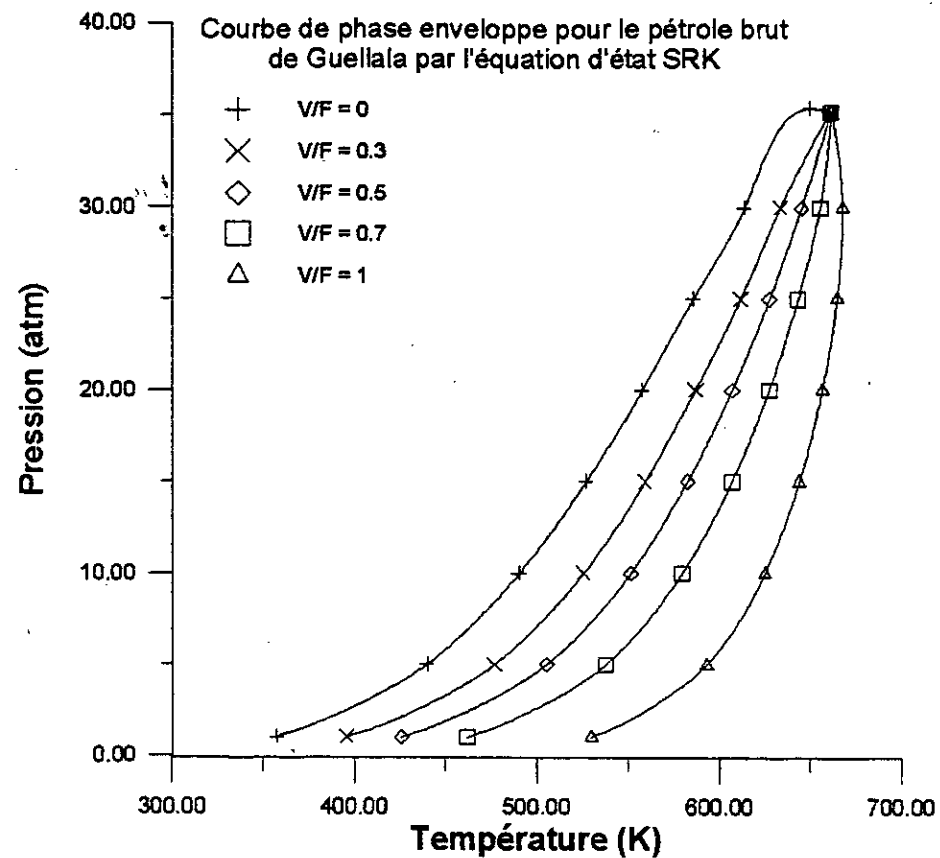
Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	357,76	369,27	382,10	395,88	410,51	426,16	443,19	462,12	483,40	503,77	529,89
5	440,28	451,85	464,22	477,28	491,04	505,62	521,18	537,89	555,77	574,48	593,03
10	490,80	501,88	513,49	525,61	538,24	551,44	565,25	579,70	594,69	609,94	624,98
15	527,13	537,72	548,46	559,54	570,94	582,67	594,71	607,03	619,49	632,92	644,06
20	558	567,49	577,2	687,06	597,06	607,16	617,32	627,46	637,49	647,29	656,73
25	585,96	594,36	602,77	611,177	619,45	627,64	635,65	643,43	650,92	658,06	664,78
30	613,97	620,79	627,38	633,70	639,73	645,41	650,72	655,63	660,14	644,24	667,94
35,2	660,80	660,94	661,06	661,17	661,28	661,39	661,40	661,58	661,63	661,75	661,83

TABLEAU N° 39 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE GUELLALA PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	357,82	369,30	382,09	395,83	410,42	426,04	443,05	461,95	483,19	506,52	529,65
5	440,99	452,52	464,84	477,85	491,57	521,61	521,61	538,27	556,10	574,76	599,29
10	491,54	502,55	514,11	526,16	538,73	551,86	565,6	579,97	594,88	610,08	625,08
15	527,85	538,16	548,83	559,82	571,14	582,78	594,73	606,95	619,33	631,69	643,77
20	558,15	567,57	577,18	586,95	596,84	606,84	616,89	626,93	636,86	646,57	655,94
25	585,72	594,00	602,30	610,56	618,74	626,81	634,70	642,37	649,75	656,79	663,42
30	613,28	619,95	626,40	632,59	638,46	644,00	649,18	653,96	658,34	662,33	665,93
35	658,20	658,37	658,51	658,64	658,76	658,88	659,99	659,10	659,19	659,29	659,28



-a-



-b-

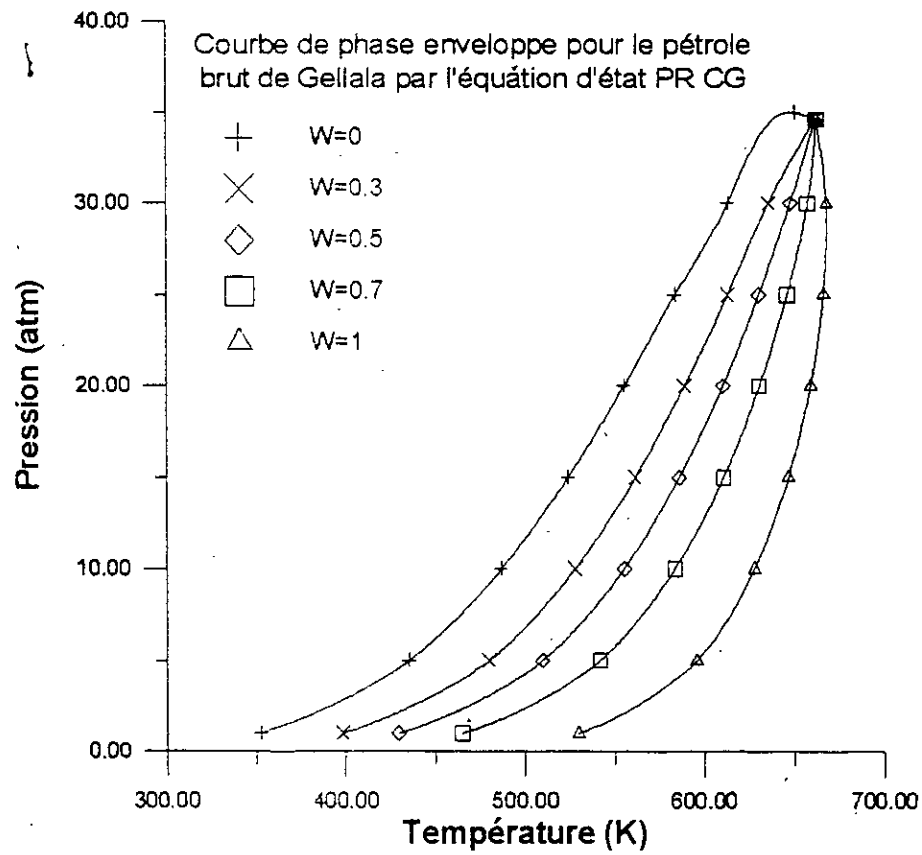
Figure 6

TABLEAU N° 40 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE GUELLALA PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRKCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

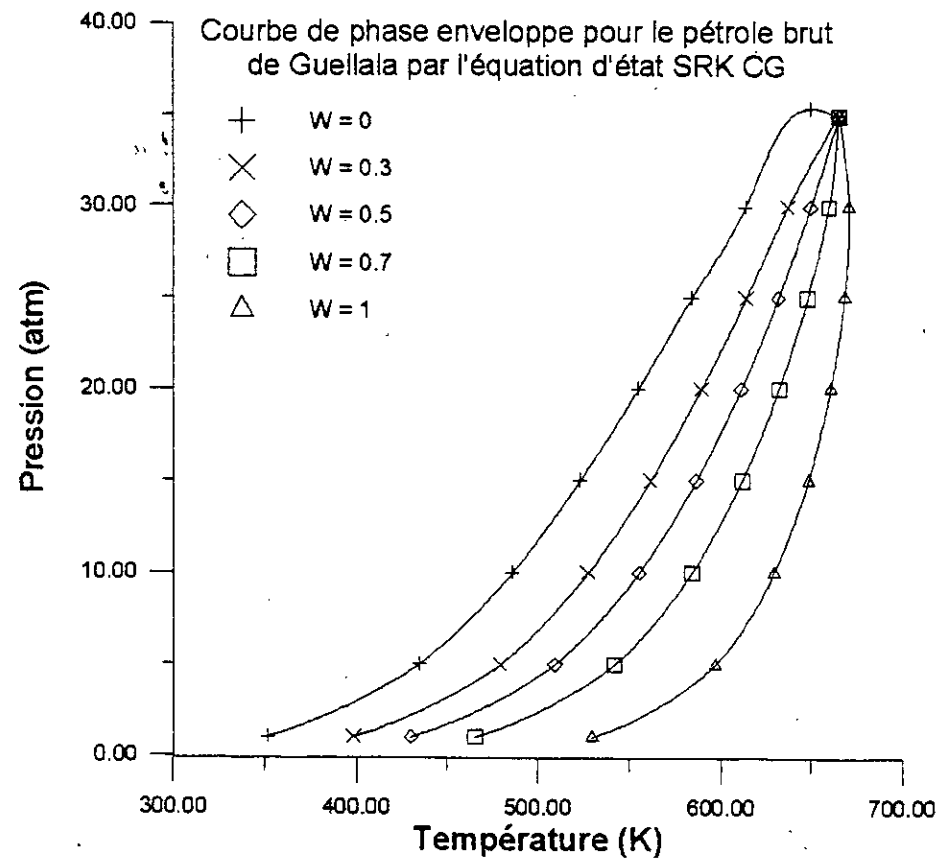
Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	351,92	366,94	382,84	398,56	414,18	430,13	447,02	465,55	486,36	509,48	532,86
5	434,84	499,62	464,59	479,46	494,35	509,54	525,34	542,04	559,79	578,38	586,97
10	486,17	500,09	513,95	527,72	541,47	555,38	569,59	584,18	599,16	614,31	629,24
15	523,60	536,49	549,21	561,78	574,24	586,69	599,16	611,67	624,14	636,43	648,32
20	555,23	566,94	578,38	589,57	600,53	611,29	621,84	632,14	642,12	651,71	660,79
25	584,37	594,66	604,56	614,07	623,19	631,91	640,19	648,02	655,36	662,16	668,42
30	613,89	662,29	630,10	637,29	643,87	649,83	655,16	659,88	664,03	667,63	670,75
35	665,03	665,1	665,22	665,16	665,28	665,34	665,39	665,45	665,50	665,55	665,60

TABLEAU N° 41 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE GUELLALA PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PRCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	352,04	366,94	382,71	398,32	413,82	429,65	446,38	464,67	485,11	507,69	530,5
5	435,49	450,16	465,01	479,77	494,54	509,6	525,22	541,69	559,15	577,40	595,66
10	486,78	500,57	514,32	527,96	541,58	555,32	569,34	583,71	598,43	613,32	628
15	523,96	536,71	549,30	561,71	574,01	586,28	598,55	610,83	623,07	635,13	646,82
20	555,24	566,79	578,06	589,07	599,85	610,41	620,74	630,82	640,59	649,96	658,85
25	583,97	594,06	603,76	613,07	621,97	630,46	638,53	646,13	653,25	659,85	665,92
30	613,14	621,29	628,84	635,77	642,08	647,77	652,84	657,31	661,21	664,6	667,51
34,6	661,23	661,33	661,43	661,52	661,6	661,68	661,75	661,82	661,90	661,96	661,03



-a-



-b-

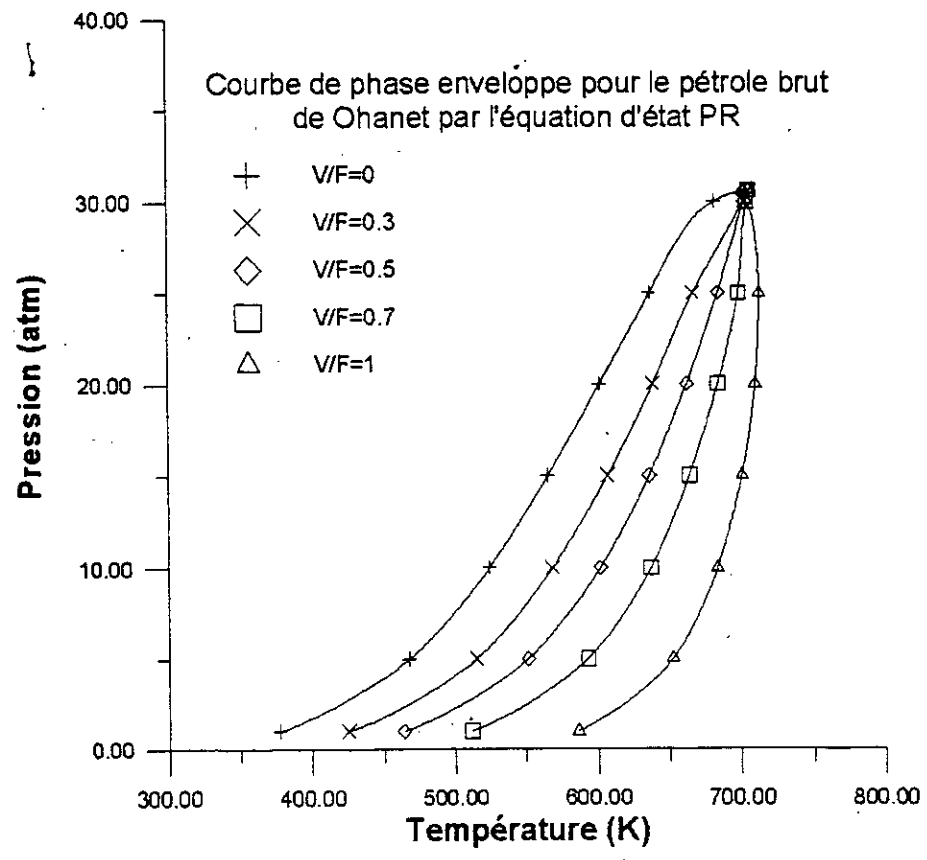
Figure 7

TABLEAU N° 42 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE D'OHANET PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRK POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	377,28	391,82	408,24	425,68	444,10	463,98	486,20	511,66	539,84	566,23	586,34
5	467,45	482,23	498,05	514,70	532,29	551,09	571,35	592,90	614,69	634,83	651,92
10	523,96	538,23	553,18	568,74	584,97	601,89	619,38	637,03	654,12	669,85	683,72
15	565,91	579,40	593,28	607,51	622	636,65	651,20	665,30	678,57	690,68	701,47
20	602,35	614,76	627,25	639,71	651,99	663,91	675,25	685,81	695,44	704,05	711,67
25	637,78	648,62	659,08	669	678,24	686,65	694,14	700,70	706,35	711,15	715,22
30,6	707,94	708,05	708,16	708,27	708,36	708,46	708,54	708,62	708,70	708,17	708,85

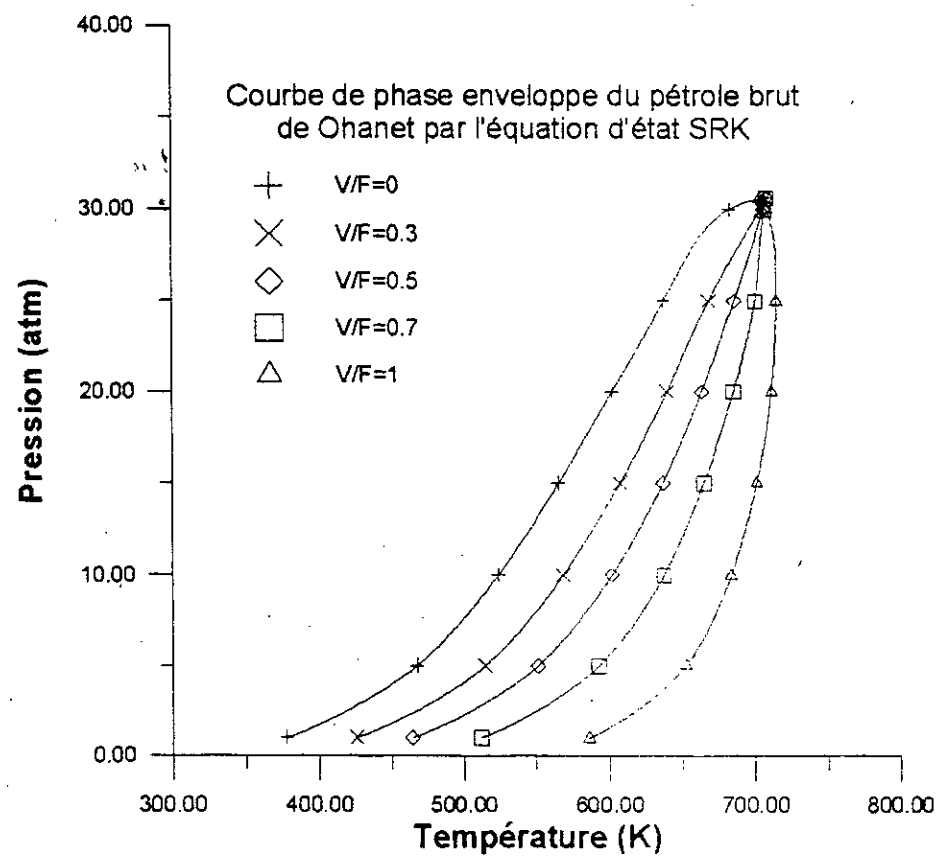
TABLEAU N° 43 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE D'OHANET PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PR POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	377,21	391,71	408,06	425,48	443,90	463,80	486,07	511,60	539,82	566,28	586,49
5	467,89	482,61	498,38	514,99	532,56	551,34	571,59	593,14	614,95	635,15	652,33
10	524,28	538,46	553,33	568,83	584,99	601,84	619,27	636,89	653,90	669,74	683,66
15	565,85	579,22	593,00	607,12	621,51	636,05	650,53	664,58	677,81	689,92	700,72
20	601,77	614,03	626,38	638,70	650,85	662,65	673,89	684,38	693,95	702,54	710,13
25	636,58	647,23	657,52	667,28	676,36	684,63	692,02	698,48	704,06	708,81	712,83
30,6	705,23	705,31	705,39	705,46	705,53	705,60	705,66	705,78	705,78	705,84	705,89



-a-

Figure 8



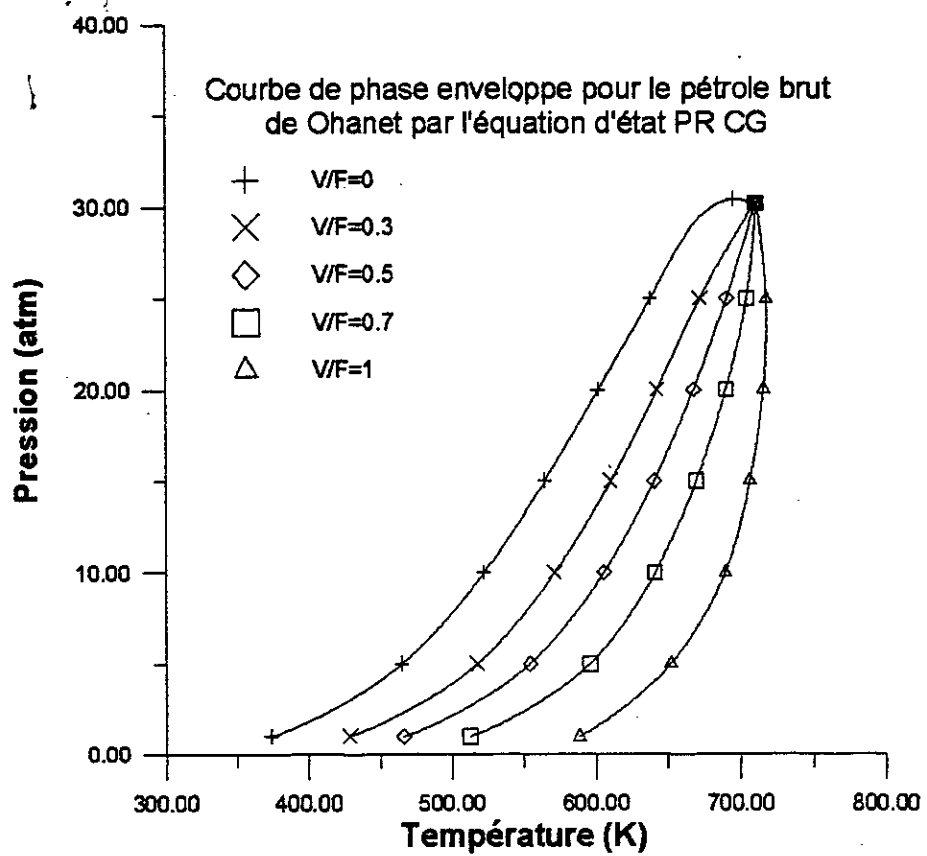
-b-

TABLEAU N° 44 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE D'OHANET PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRKCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

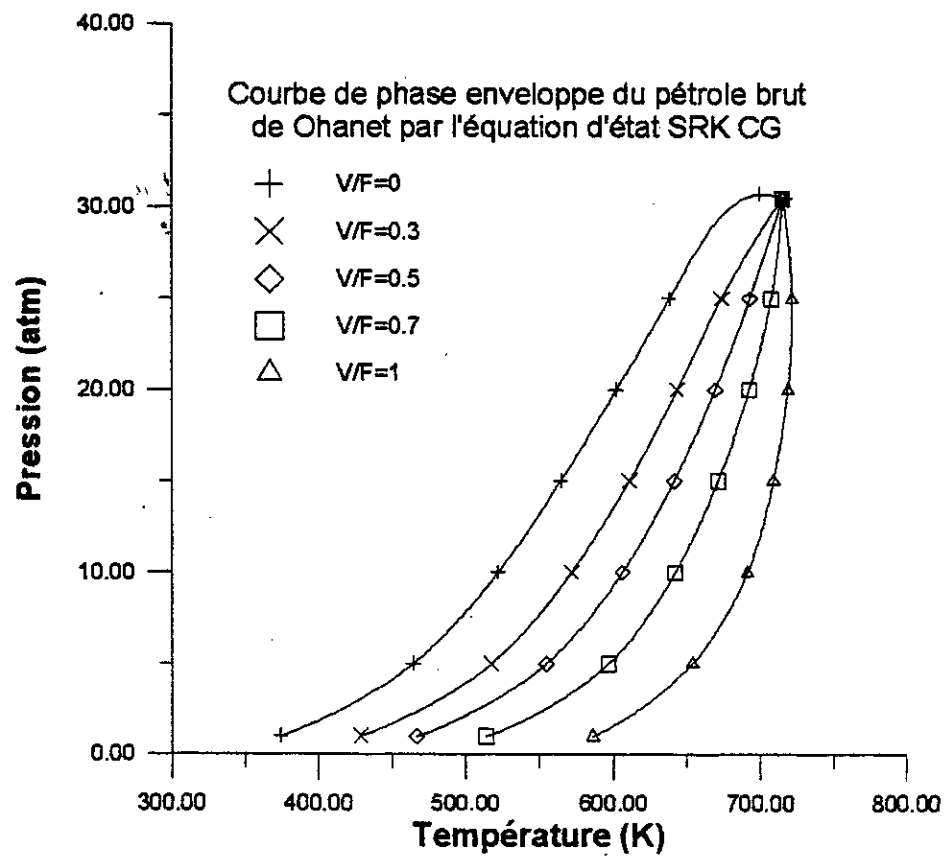
TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	374,36	391,51	410,17	428,73	447,38	467,00	488,74	513,75	541,92	566,58	590,91
5	464,79	482,08	499,79	517,60	535,78	554,82	575,19	596,98	619,35	640,49	658,74
10	522,01	538,51	555,14	571,85	588,53	606,27	624,41	642,41	660,16	676,66	691,31
15	564,77	580,25	595,66	611,02	626,38	641,71	656,88	671,56	685,37	697,97	709,17
20	602,15	616,36	630,27	643,85	653,03	669,68	681,62	692,64	702,60	711,42	719,11
25	638,73	651,24	663,06	674,07	684,15	693,16	701,04	707,78	713,45	718,15	722,02
30,5	714,74	714,87	714,99	715,1	715,21	715,31	715,39	715,47	715,55	715,63	715,70

TABLEAU N° 45 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE D'OHANET PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PRCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

TEMPERATURE (K)											
Pression (atm)	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	374,21	391,21	409,70	428,11	446,64	466,10	487,60	512,20	539,70	564,65	587,76
5	465,11	482,24	499,8	517,47	535,49	554,32	574,40	595,81	617,77	638,60	656,72
10	522,21	538,53	554,98	571,50	588,26	605,29	623,08	640,93	658,38	674,67	689,22
15	564,62	579,89	595,07	610,18	625,26	640,29	655,13	669,51	683,07	695,49	706,58
20	601,55	615,49	629,11	642,38	655,23	667,54	679,15	689,89	699,6	708,23	715,78
25	637,71	649,86	661,3	671,92	681,59	690,22	697,75	704,18	709,58	714,06	717,74
30,2	709,94	710,08	710,20	710,31	710,42	710,52	710,61	710,70	710,78	710,86	710,93



-a-



-b-

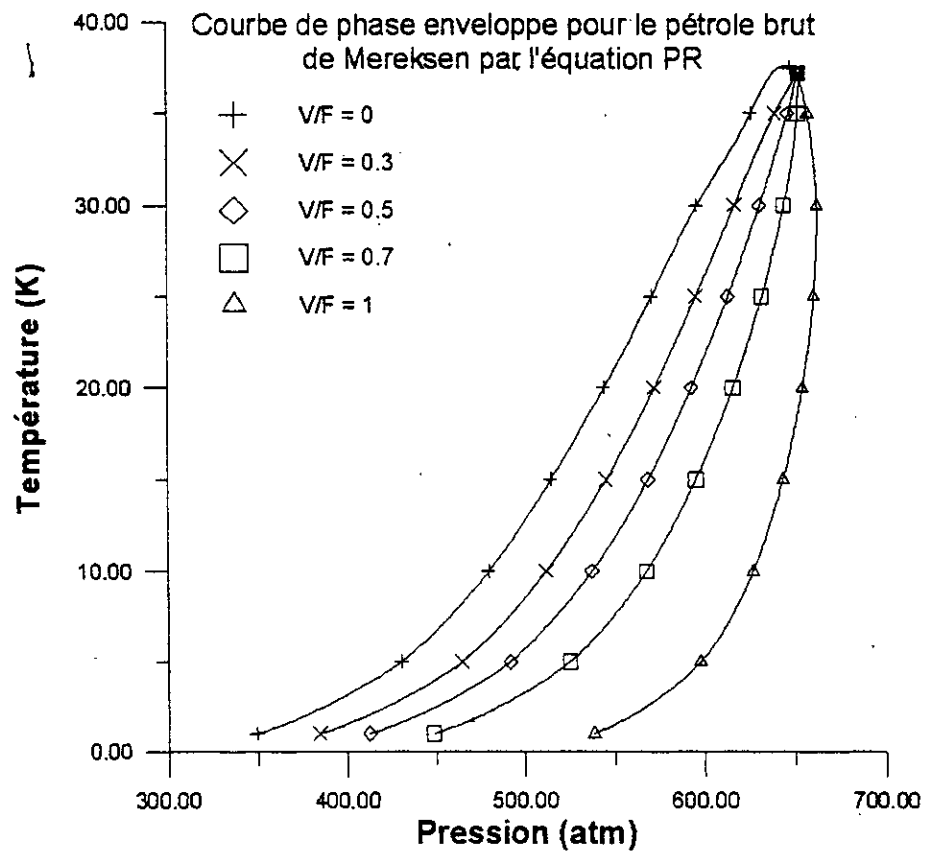
Figure 9

Tableau N° 46 : RÉSULTAT DE CALCUL DE LA COURBE ENVELOPPE DU PÉTROLE MEREKSEN PAR L'ÉQUATION SRK POUR 15 PSEUDO-COMPO-

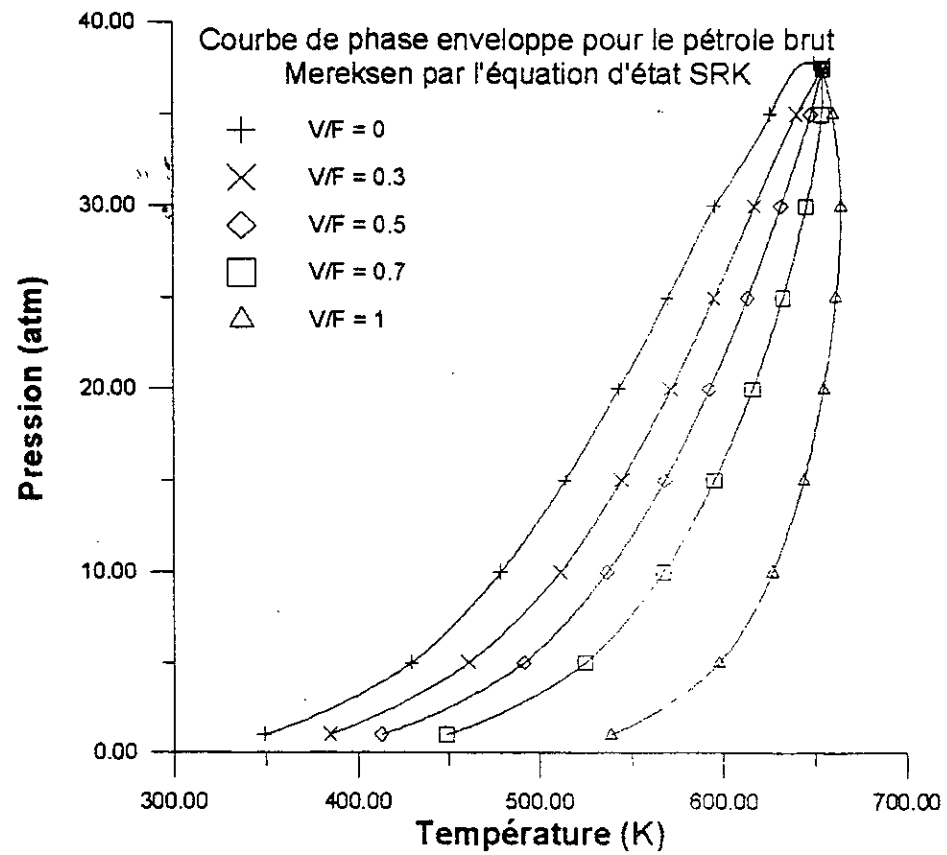
		TEMPERATURE (K)									
v/f P	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
1	349,16	359,94	371,85	384,60	398,19	412,95	429,48	448,80	472,48	502,64	538,67
5	429,71	440,43	451,88	464,07	477,11	491,27	506,97	524,82	545,04	570,19	597,57
10	478,80	489,04	499,89	511,38	523,63	536,83	551,26	567,27	585,23	605,30	626,81
15	514,11	529,80	533,98	544,70	556,05	568,15	581,16	585,24	610,52	626,92	643,96
20	543,59	552,61	562,02	571,83	582,11	592,91	604,30	616,30	628,90	641,94	655,13
25	570,32	579,50	586,94	595,62	604,57	613,79	623,25	632,92	642,71	652,49	662,07
30	596,49	603,53	610,63	617,77	624,92	632,04	639,07	645,95	652,61	658,96	664,92
35	626,52	631,54	636,29	640,71	644,75	648,39	651,6	456,4	656,81	658,85	660,58
37	651,5	652,22	652,79	653,25	654	653,65	654,31	654,59	654,84	655,08	655,29
37,5	654,57	654,67	654,77	654,86	654,94	655,03	655,11	655,19	655,27	655,37	655,42

Tableau N° 47 : RÉSULTAT DE CALCUL DE LA COURBE ENVELOPPE DU PÉTROLE MEREKSEN PAR L'ÉQUATION PR POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

		TEMPERATURE (K)									
v/f P	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
1	349,37	360,07	371,87	384,53	398,05	412,76	429,26	448,55	472,21	502,33	538,38
5	430,59	441,18	452,54	464,65	477,63	491,72	507,35	525,14	545,88	570,35	597,69
10	479,68	489,82	500,58	511,98	524,14	537,25	551,59	567,49	585,33	605,28	626,71
15	514,79	524,38	534,46	545,07	556,31	568,3	581,18	595,13	610,26	626,51	643,43
20	543,96	552,87	562,15	571,84	581,99	592,66	603,89	615,73	628,16	641,05	654,09
25	570,3	578,35	586,65	585,19	603,99	613,04	622,33	631,82	641,43	651,04	660,46
30	596,06	602,94	609,87	616,84	623,81	630,74	637,57	644,25	650,71	656,86	662,65
35	626,01	630,79	635,27	639,4	643,15	646,47	649,38	651,88	654	655,78	657,28
37,2	651,58	651,70	651,81	651,92	652,02	652,12	652,211	652,31	652,391	652,48	652,56



-a-



-b-

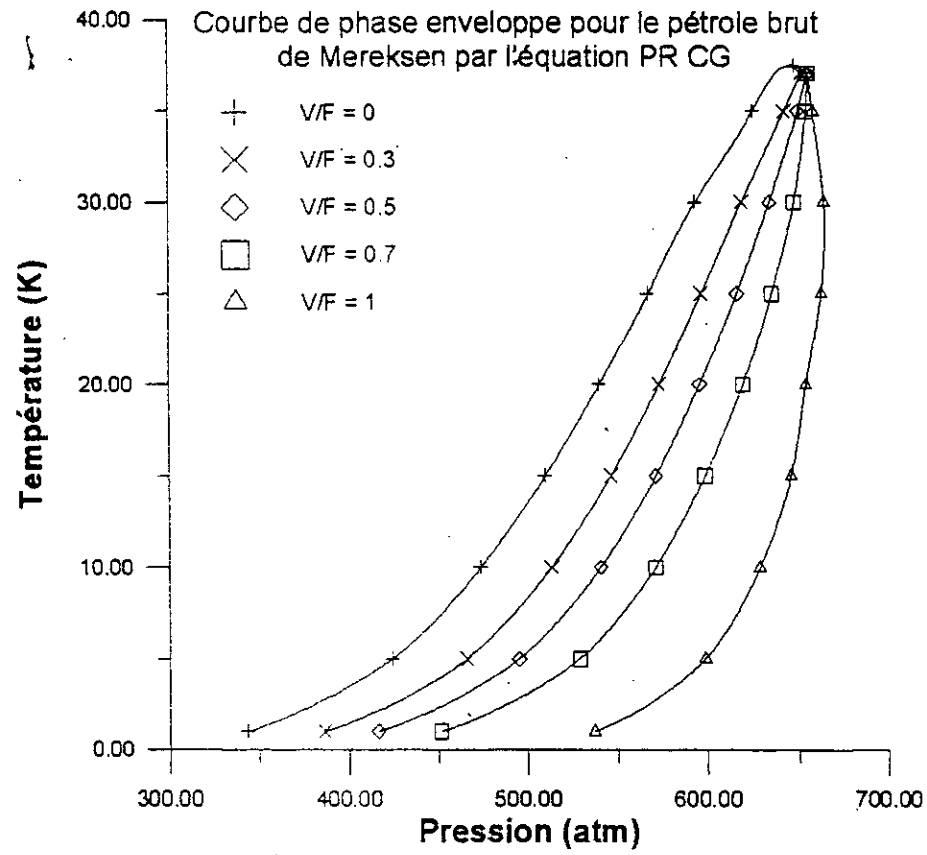
Figure 10

TABLEAU N° 48 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE MEREKSEN PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT SRKCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

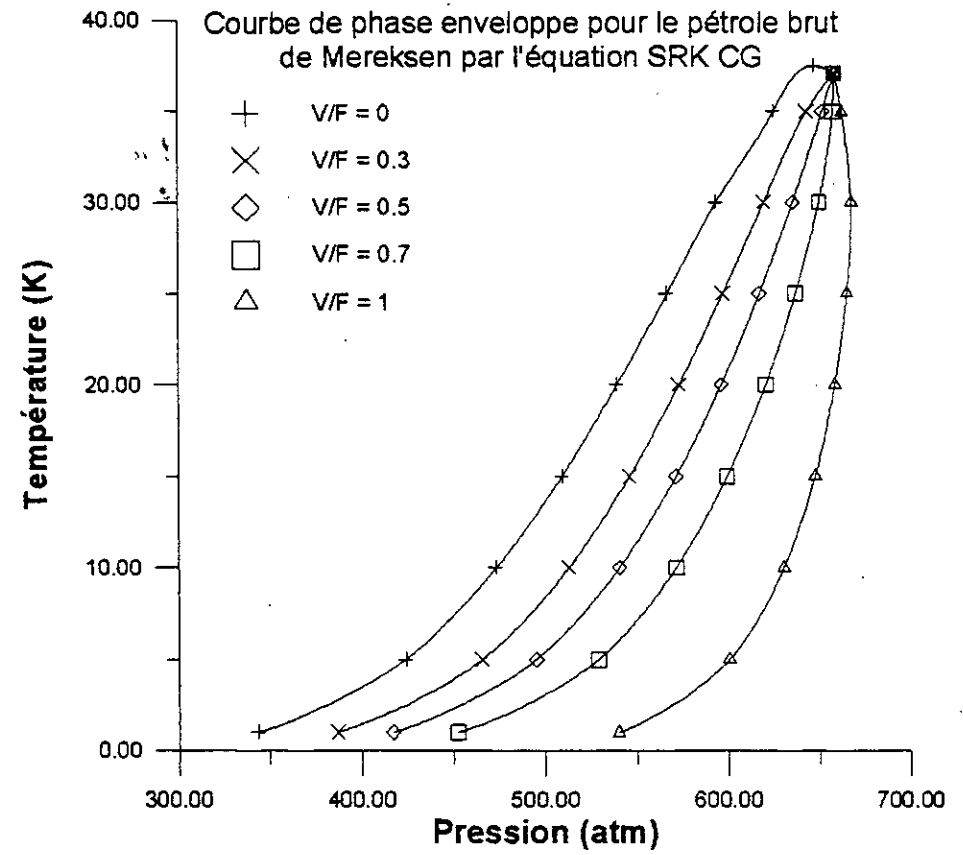
Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	343,57	357,38	372,16	386,95	401,73	416,99	433,49	452,39	475,39	504,79	539,88
5	423,97	437,66	451,68	465,79	480,13	495,05	511,08	528,93	549,5	673,61	600,57
10	473,48	486,50	499,65	512,12	526,44	540,49	555,42	571,62	589,51	609,33	630,48
15	509,42	521,64	533,91	546,26	558,83	571,80	585,36	599,72	615,01	631,2	647,85
20	539,62	550,93	562,22	573,54	584,97	596,61	608,55	620,84	633,46	646,27	659,01
25	567,17	577,41	587,55	597,6	607,61	617,59	627,55	637,44	647,20	656,69	665,76
30	594,29	603,18	611,81	620,16	628,24	635,99	643,38	650,35	656,84	662,81	668,22
35	625,47	632,27	638,43	643,87	648,57	652,52	655,76	658,35	600,41	662,03	663,32
37,4	658,56	658,69	658,81	658,92	659,03	659,13	659,22	659,31	659,40	659,81	659,57

TABLEAU N° 49 : RÉSULTATS DU CALCUL DE LA COURBE DE PHASE ENVELOPPE DU PÉTROLE DE MERKSEN PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT PRCG POUR 15 PSEUDO-COMPOSÉS

Pression (atm)	TEMPERATURE (K)										
	v/f = 0	v/f = 0,1	v/f = 0,2	v/f = 0,3	v/f = 0,4	v/f = 0,5	v/f = 0,6	v/f = 0,7	v/f = 0,8	v/f = 0,9	v/f = 1
1	343,49	357,26	371,96	386,66	401,35	416,49	432,86	451,54	574,17	502,86	536,86
5	424,46	438,09	452,04	466,07	480,31	495,10	510,97	528,58	548,79	572,35	598,65
10	474,00	486,93	500,00	513,16	526,56	540,46	555,18	571,12	588,65	607,99	628,65
15	509,75	521,87	534,02	546,25	558,66	571,44	584,77	598,83	613,76	629,52	645,75
20	539,67	550,85	561,99	573,15	584,38	595,80	607,47	619,44	631,70	644,12	656,47
25	566,88	576,96	586,91	596,75	606,52	616,23	625,88	635,45	644,85	653,97	662,69
30	593,69	602,36	610,74	618,82	626,59	634,01	641,05	647,66	653,79	659,40	664,46
35	625,25	631,7	637,43	642,37	646,52	649,87	652,51	654,55	656,12	657,34	658,31
37,1	655	655,08	655,16	655,23	655,31	655,38	655,44	655,51	655,57	655,63	655,70



-a-



-b-

Figure 11

COMMENTAIRE :

Une comparaison entre les courbes de phase enveloppe obtenues par les équations PR, SRK, PRCG et SRKCG pour les cinq pétroles, est représentée par les figures (12) à (16).

✿ Nous remarquons que toutes les courbes enveloppes relatives aux équations d'état de SRK et de PR, et ceci bien sur pour un même pétrole brut, sont confondues au niveau de basses pressions.

Seulement quand nous approchons de la zone critique, nous constatons un léger décalage entre les deux courbes. Ceci est dû à l'expression même de ces deux équations, en effet l'équation d'état de SRK prédit le facteur de compressibilité critique $Z_c = 0.333$, alors que le facteur de compressibilité critique Z_c est de 0.307 pour l'équation d'état PR.

La même remarque est faite pour les deux autres modèles d'équations d'état basées sur la méthode de contribution de groupe.

La superposition des courbes enveloppes pour chaque pétrole brut pour deux équations d'état (SRK, SRKCG) et (PR, PRCG), montre que l'écart est relativement important pour les pétroles moyens.

✿ Une comparaison de toutes les courbes de phases enveloppe des différents pétroles bruts étudiés par l'équation de PENG ROBINSON a été faite en faisant la superposition de toutes les courbes sur un même diagramme représenté par la figure n° (17).

Nous remarquons tout d'abord que la succession de ces courbes est en accord avec les intervalles de distillation correspondants aux différents pétroles bruts.

Nous constatons également qu'au niveau des basses pression l'étendu de l'intervalle de température est plus important dans le cas des pétroles légers, il peut atteindre jusqu'à 200 K.

Pour une température donnée, la tension de vapeur est plus importante pour le pétrole de MEREKSEN ceci est en parfait accord avec la nature de ce pétrole brut, car ce pétrole a la TVR. la plus élevée de tout les pétroles bruts qui ont fait l'objet de cette étude.

Nous constatons également que les courbes de rosées de MEREKSEN et de GUELLALA sont pratiquement confondues, en effet ces deux pétroles distillent ont le même point finale,

Comparaison entre les courbes de phase enveloppe
 obtenues par les équations PR, SRK, PR CG et SRK CG
 pour le pétrole brut HRS 162

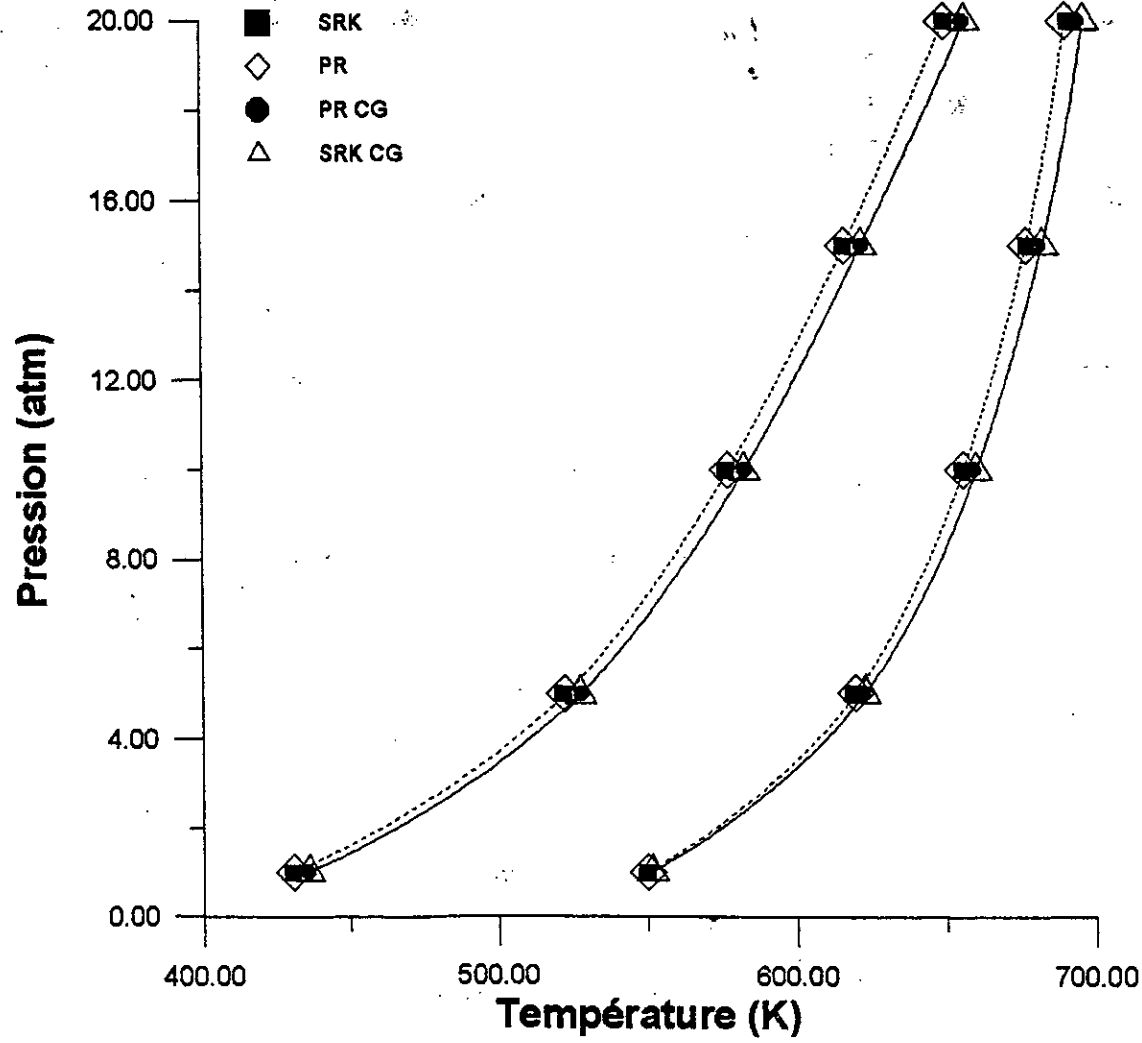


Figure 12

Comparaison entre les courbes de phase enveloppe
obtenues par les équations PR, SRK, PR CG et SRK CG
pour le pétrole brut PB31

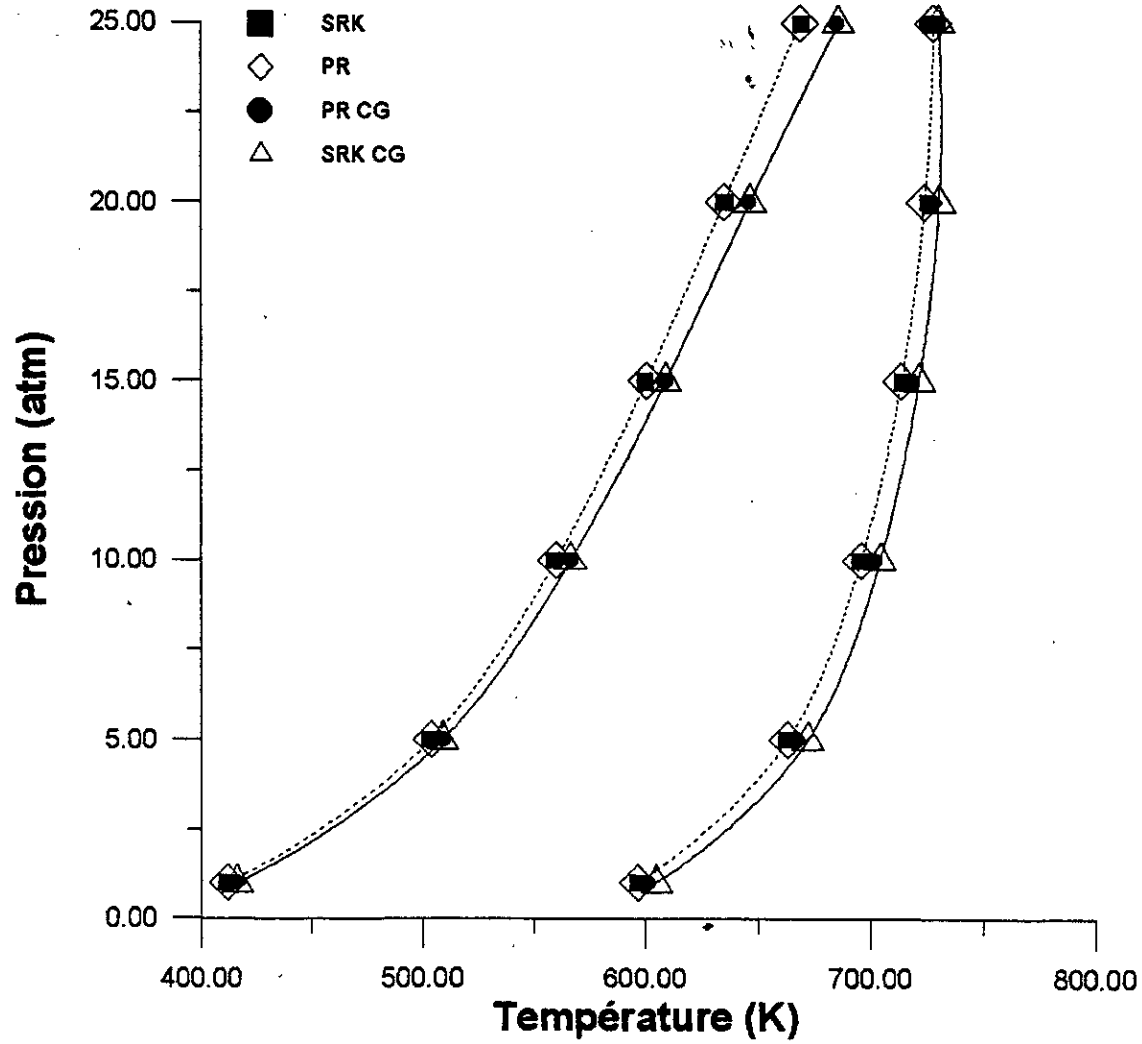


Figure 13

Comparaison entre les courbes de phase enveloppe
obtenues par les équations PR, SRK, PR CG et SRK CG
pour le pétrole brut Guellala

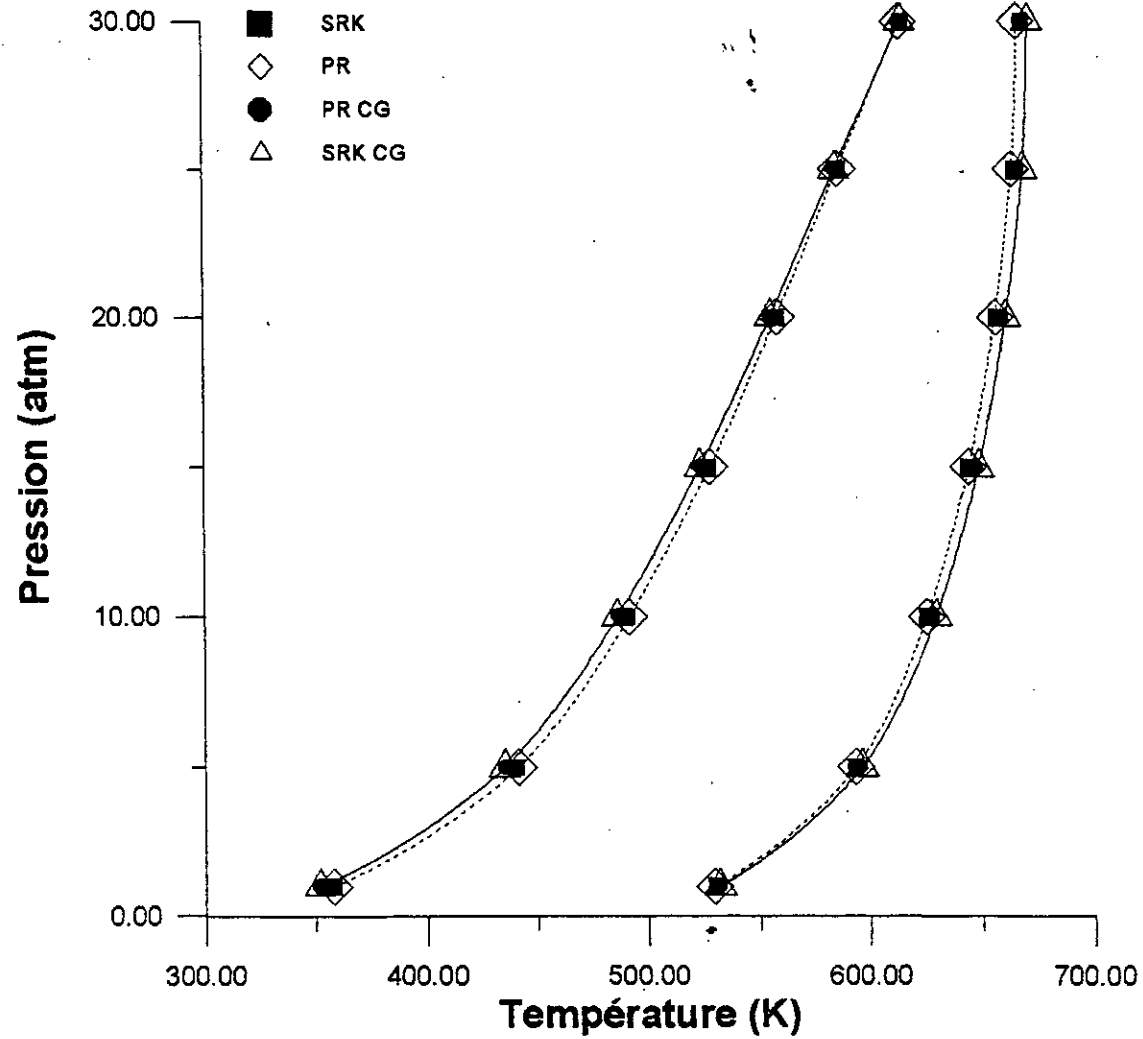


Figure 14

Comparaison entre les courbes de phase enveloppe
obtenues par les équations PR, SRK, PR CG et SRK CG
pour le pétrole brut Ohanet

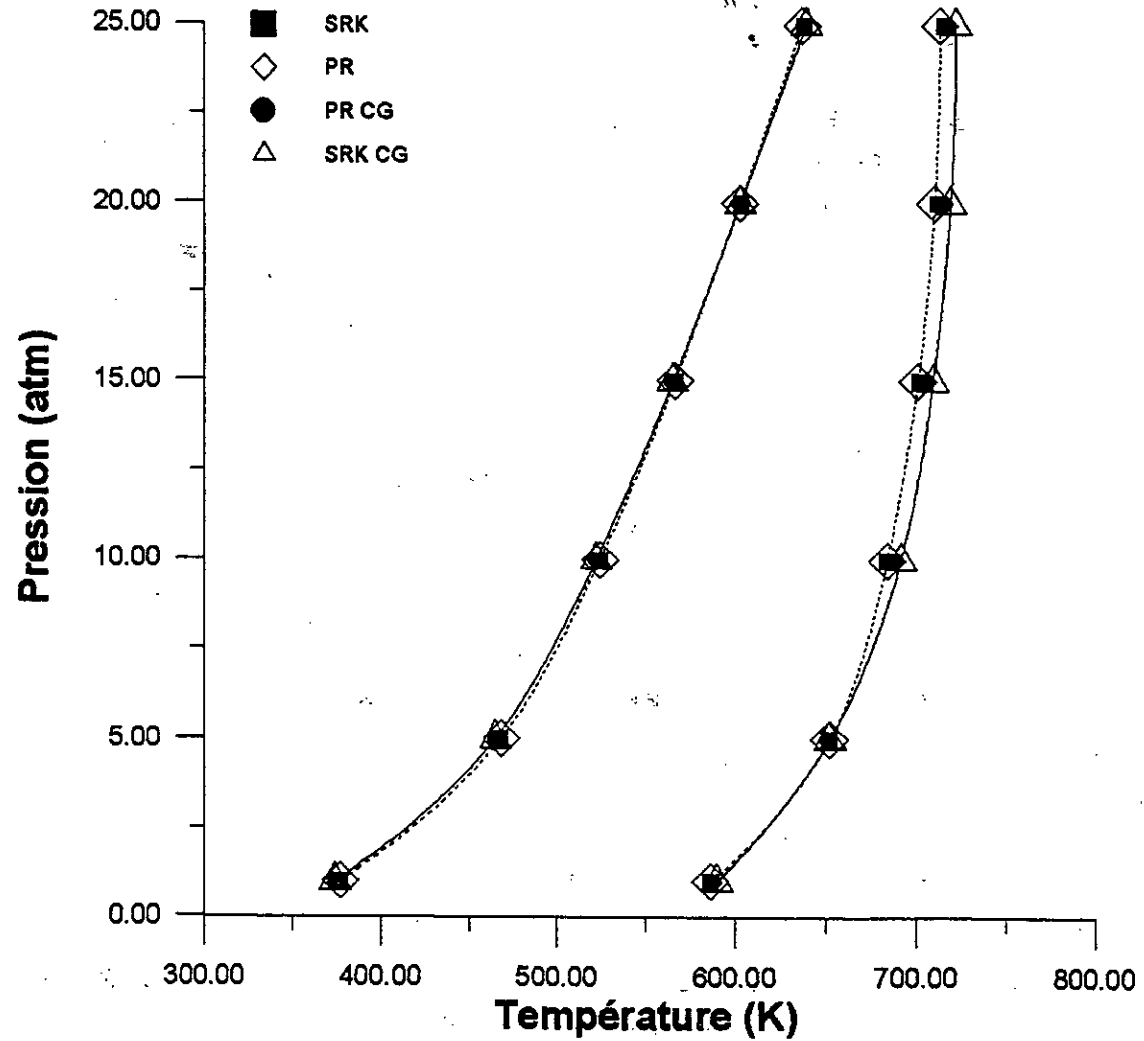


Figure 15

Comparaison entre les courbes de phase enveloppe
obtenues par les équations PR, SRK, PR CG et SRK CG
pour le pétrole brut Mereksen

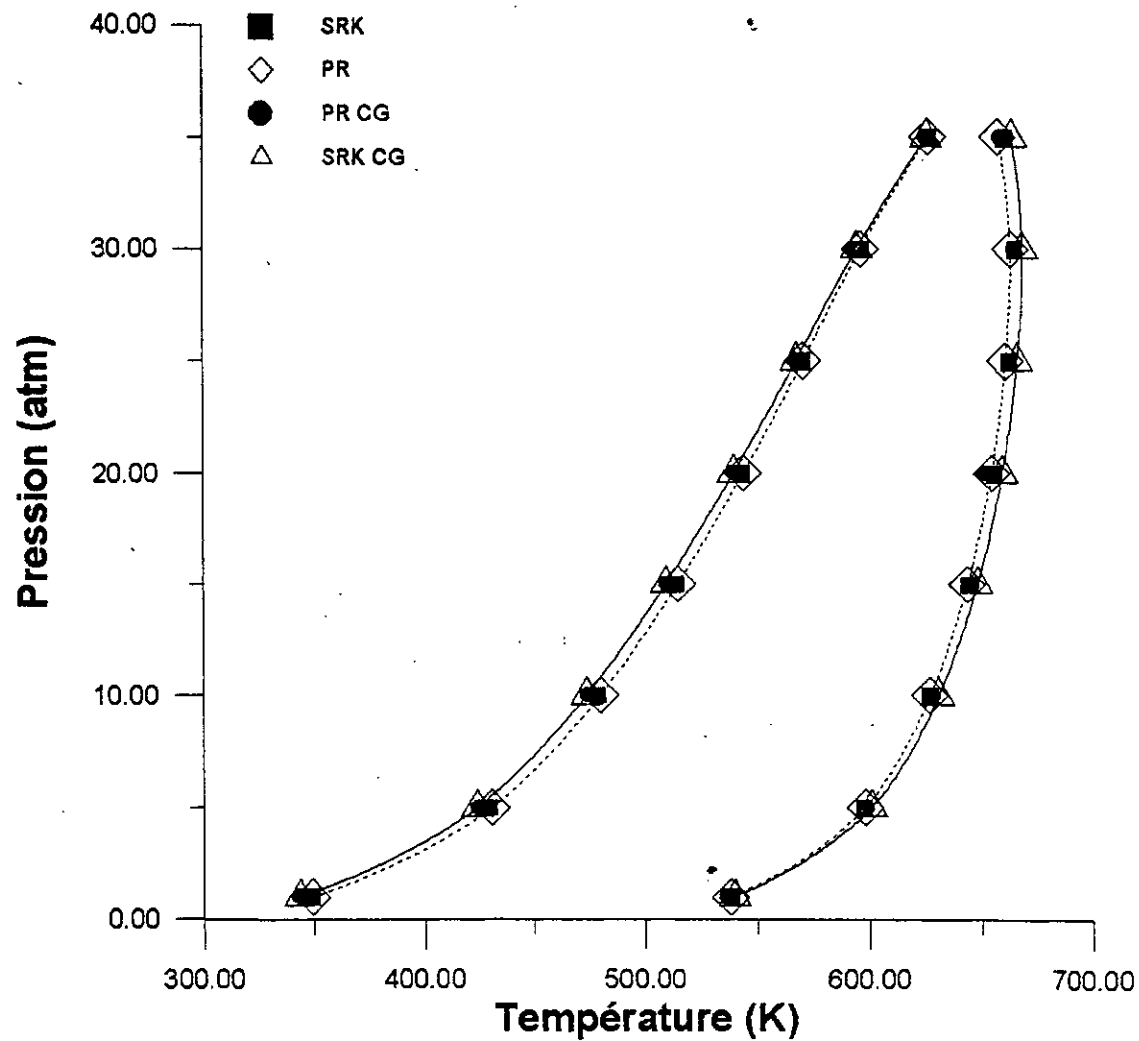


Figure 16

de plus ils sont pratiquement de même nature chimique, et comme il a été déjà mentionné l'équation PR tient compte de la nature du fluide.

Bien que le pétrole brut de HRS 162 distille jusqu'à la même température que le pétrole brut GUELLALA, sa courbe de rosée se rapproche sensiblement de celle de MEREKSEN aux niveaux des très basses pressions pour s'éloigner de celle-ci au niveau des hautes pressions, ceci est dû à la nature chimique du pétrole HRS 162.

Les mêmes commentaires peuvent être faits pour les autres modèles d'équations d'état qui sont représentés par les figures (18), (19) et (20).

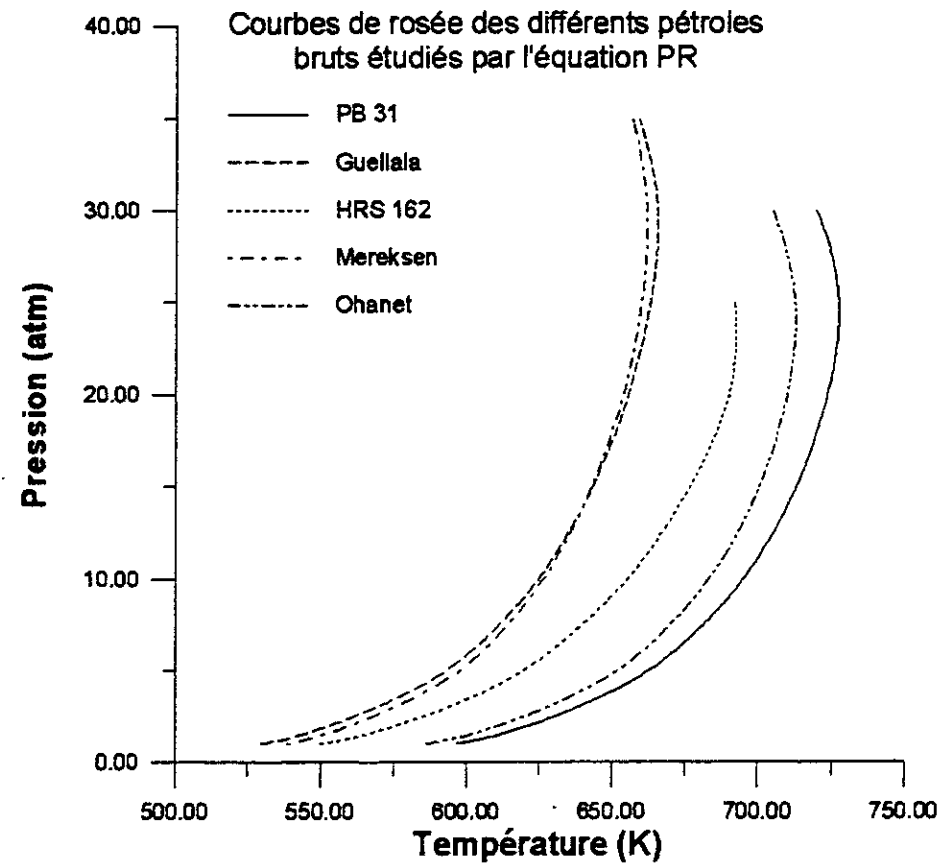
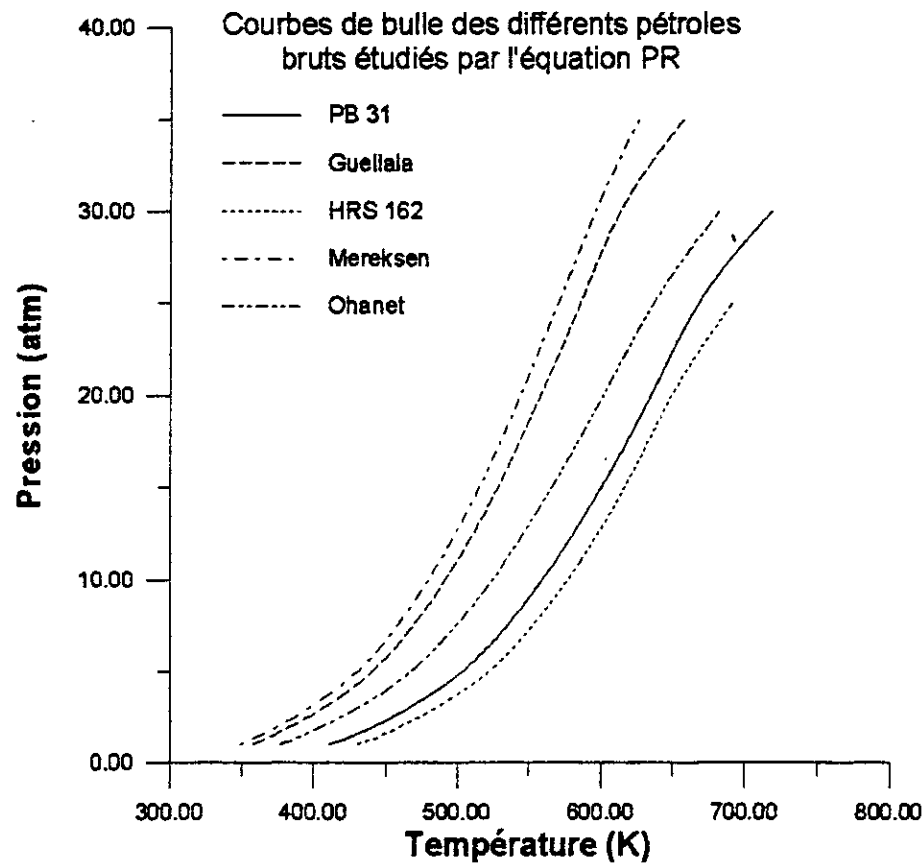


Figure 17

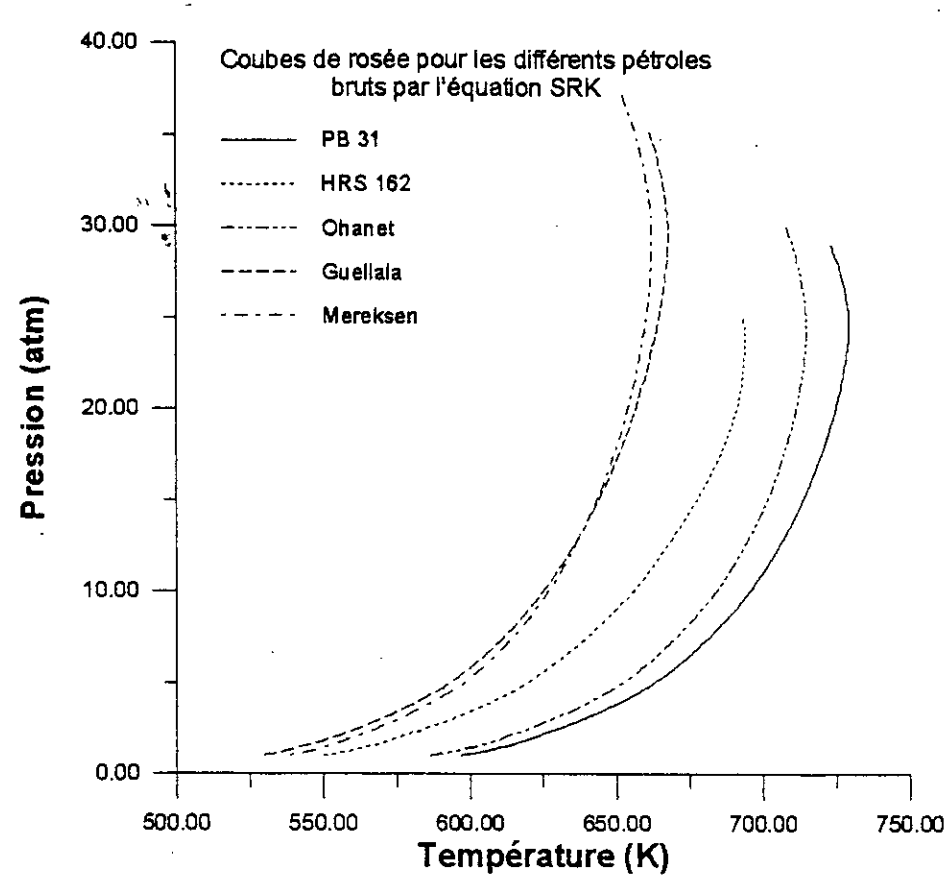
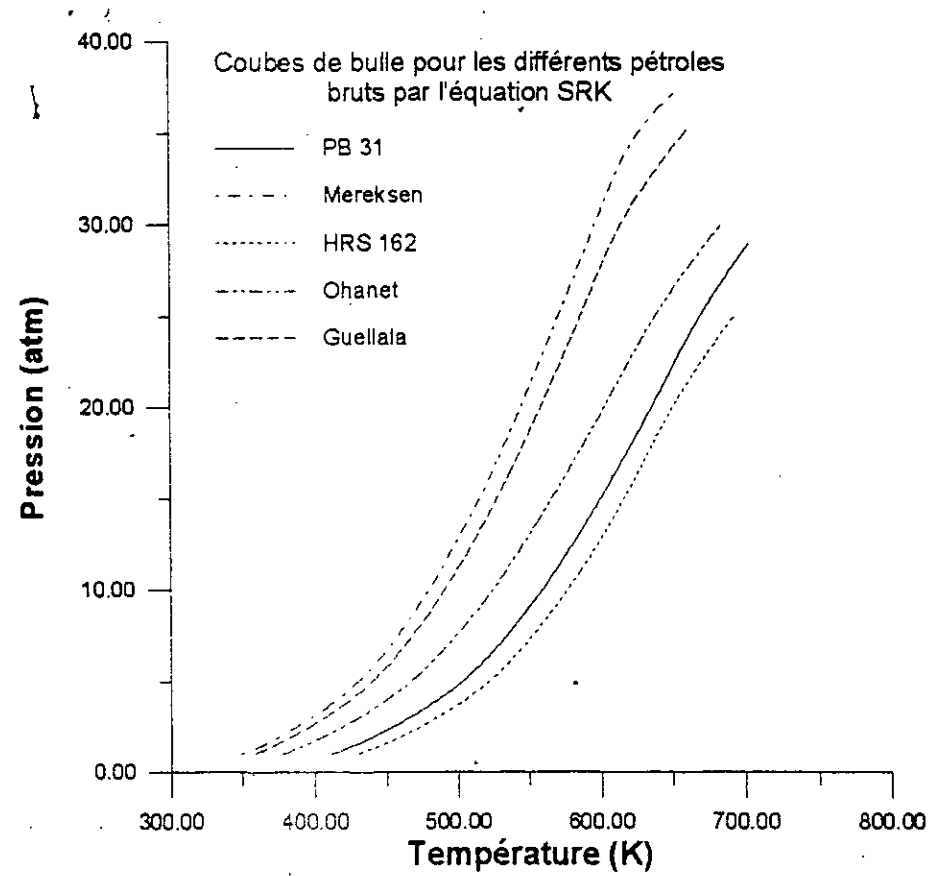


Figure 18.

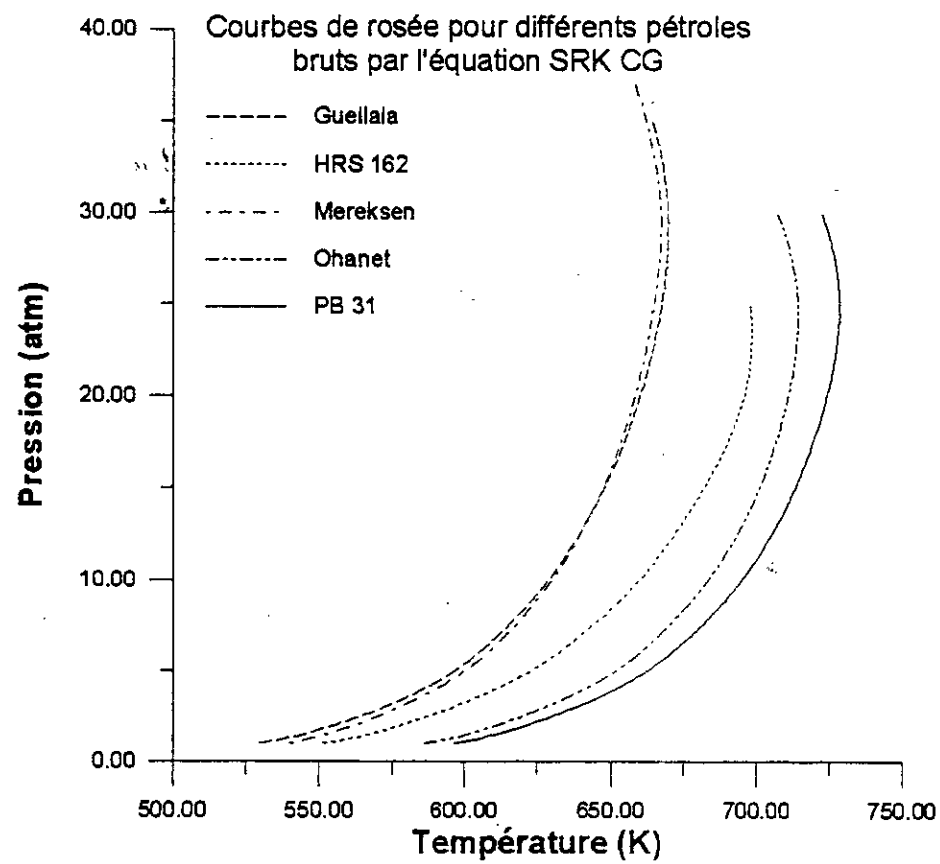
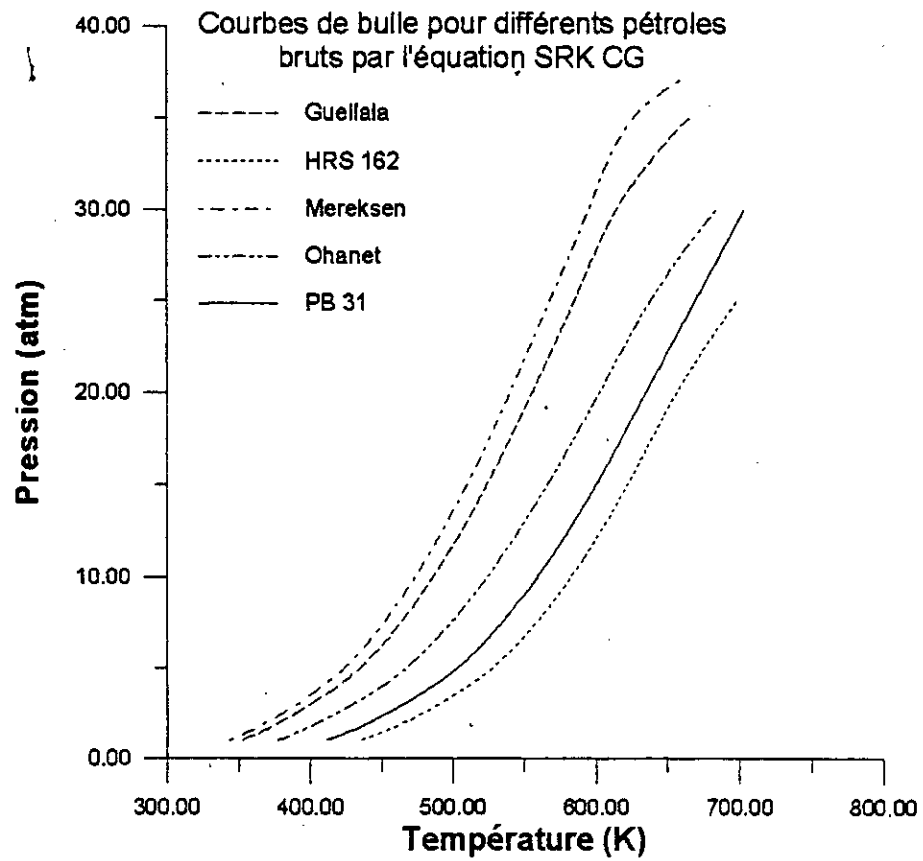


Figure 19

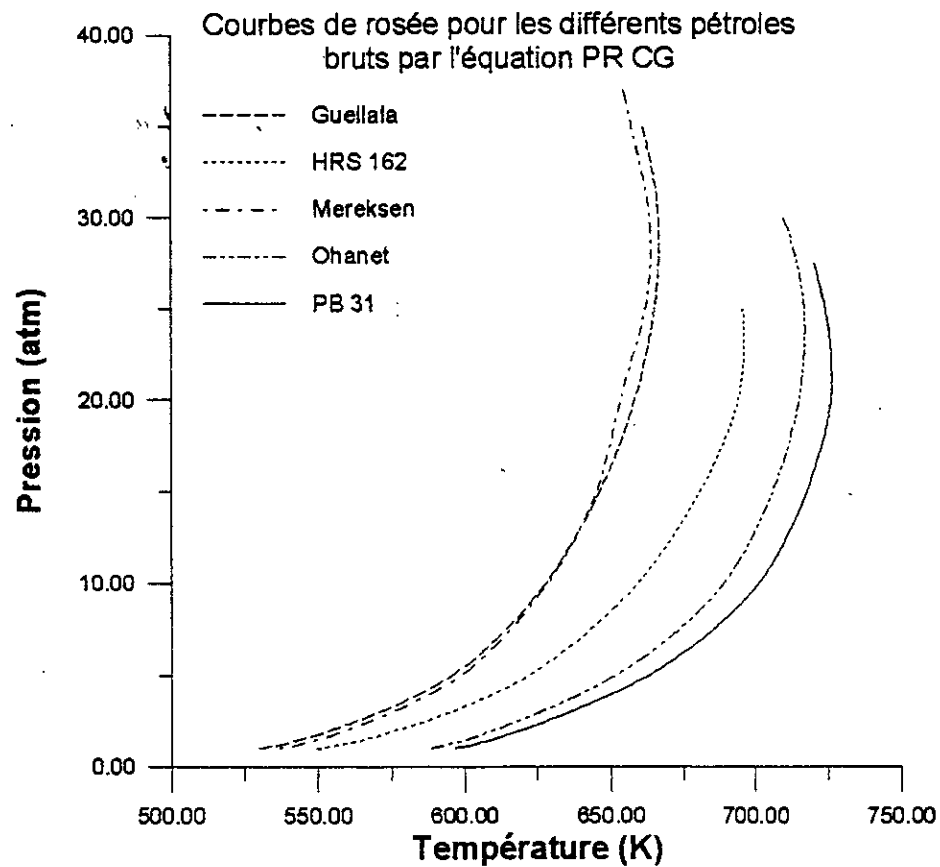
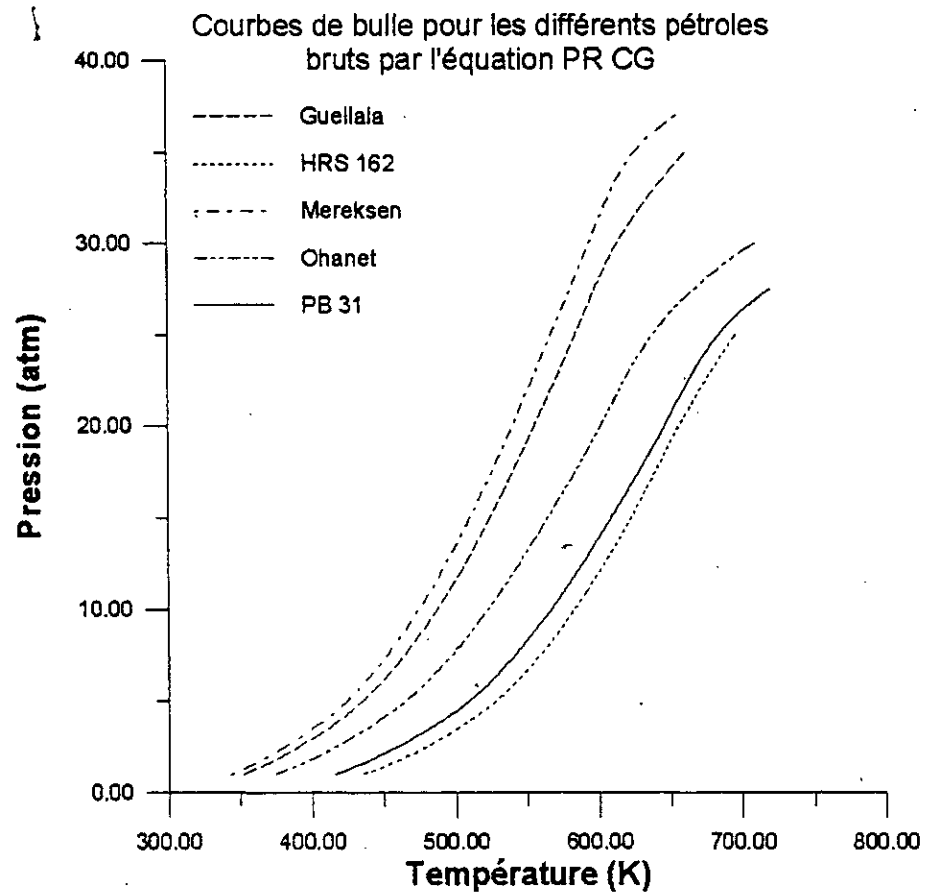


Figure 20

7- PRÉSENTATION DU PROGRAMME DE CALCUL DES ÉQUILIBRES DE PHASES :

Nous avons utilisé le programme pétroprophy développé par le laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Ce programme permet de calculer les équilibres de phases des mélanges connues.

Notre contribution a été d'introduire la caractérisation des fractions pétrolières afin de l'appliquer à ces dernières. Ce programme nécessite la connaissance de la courbe TBP et la variation de la densité en fonction du pourcentage distillé et à partir de ces données, il peut être utilisé pour toutes les fractions pétrolières. Nous pouvons le décomposer en deux étapes :

7-1 ÉTAPE D'ACQUISITION DES DONNÉES :

Il faut réaliser les procédures suivantes dans l'ordre :

- donner le mode d'acquisition des données et cela pour l'ouverture d'un nouveau fichier ou faire appel à un fichier déjà existant.

- donner le nom du fichier où seront stockés les valeurs de $T_{eb} = f(\% \text{ poids})$ et $d = f(\% \text{ poids})$.

- donner le nombre de points expérimentaux disponibles pour la régression selon un polynôme de degré cinq (5), de la température d'ébullition et de la densité.

- introduire les valeurs ($\% \text{ poids} - T_{eb}$) et ($\% \text{ poids} - d$).

- donner le nom du fichier où seront stockés les résultats des calculs.

- donner le nombre de pseudo-composés : ce nombre doit être compris entre 1 et 30.

Dans le cas de l'existence du fichier de données, il ne faut introduire que son nom et le nom du fichier de résultats où seront stockés les différents calculs effectués au cours d'une séance.

ÉTAPE D'EXPLOITATION DES DONNÉES :

Ce programme permet de calculer la pression de bulle, la pression de rosée et la flash isotherme :

- pour le calcul de la pression de bulle et la pression de rosée, il faut donner la valeur de la température et une estimation de la pression, cette dernière peut être donnée par l'utilisateur où peut être estimée par défaut.

- pour le calcul du flash isotherme, il faut donner la température et la pression du système afin de déterminer le taux de vaporisation et la composition des deux phases, le modèle thermodynamique sera donné pour chaque calcul.

Un exemple de calcul sera donné pour le pétrole HRS 162. Les tableaux allant de 50 à 53 représentent le calcul du flash isotherme à une même pression pour les différents modèles thermodynamique appliqués à la fraction pétrolière.

TABLEAU N° 50 : CALCUL DU FLASH ISOTHERME POUR P=15 atm,
T= 641,52 K, MODÈLE SRK

Flash isotherme à T = 641,52 K et P = 15 atm Taux de vaporisation = 0,4 Facteur de compressibilité liquide = $1,44 \times 10^{-1}$ Facteur de compressibilité vapeur = $7,03 \times 10^{-1}$ Enthalpie d'excé de la phase liquide = - 10,4 Enthalpie d'excé de la phase vapeur = - 1,82 Enthalpie de vaporisation = $1,09 \times 10^4$ cal/g. mole		
N°	Composition vapeur	Composition liquide
1	0,0727	0,1652
2	0,0720	0,1380
3	0,0714	0,1174
4	0,0709	0,1010
5	0,0703	0,0874
6	0,0697	0,0758
7	0,0690	0,0654
8	0,0682	0,0560
9	0,0671	0,0474
10	0,0658	0,0394
11	0,0643	0,0323
12	0,0625	0,0259
13	0,0606	0,0205
14	0,0586	0,0161
15	0,0568	0,0121

**TABLEAU N° 51 : CALCUL DU FLASH ISOTHERME POUR P=15 atm,
T= 641,53 K, MODÈLE PR**

Flash isotherme à T = 641,53 K et P = 15 atm Taux de vaporisation = 0,4 Facteur de compressibilité liquide = $1,28 \times 10^{-1}$ Facteur de compressibilité vapeur = $6,80 \times 10^{-1}$ Enthalpie d'excé de la phase liquide = - 9,76 Enthalpie d'excé de la phase vapeur = - 1,74 Enthalpie de vaporisation = 1,02 cal/g. mole		
N°	Composition vapeur	composition liquide
1	0,0726	0,1653
2	0,0720	0,1380
3	0,0714	0,1173
4	0,0709	0,1009
5	0,0704	0,0873
6	0,0698	0,0757
7	0,0691	0,0653
8	0,0682	0,0559
9	0,0671	0,0473
10	0,0658	0,0394
11	0,0643	0,0323
12	0,0625	0,0260
13	0,0605	0,0206
14	0,0586	0,0162
15	0,0567	0,0123

**TABLEAU N° 52 : CALCUL DU FLASH ISOTHERME POUR P=15 atm,
T= 647,50 K, MODÈLE SRKCG**

Flash isotherme à T = 647,50 K et P = 15 atm		
Taux de vaporisation = 0,4		
Facteur de compressibilité liquide = $1,49 \times 10^{-1}$		
Facteur de compressibilité vapeur = $7,01 \times 10^{-1}$		
Enthalpie d'excé de la phase liquide = - 10,09		
Enthalpie d'excé de la phase vapeur = - 1,82		
Enthalpie de vaporisation = $1,06 \times 10^4$ cal/g. mole		
N°	Composition vapeur	Composition liquide
1	0,0733	0,1642
2	0,0727	0,1369
3	0,0720	0,1164
4	0,0713	0,1003
5	0,0706	0,0871
6	0,0698	0,0757
7	0,0690	0,0655
8	0,0680	0,0563
9	0,0668	0,0478
10	0,0654	0,0400
11	0,0639	0,0329
12	0,0621	0,0265
13	0,0603	0,0210
14	0,0583	0,0165
15	0,0564	0,0128

**TABLEAU N° 53 : CALCUL DU FLASH ISOTHERME POUR P=15 atm,
T= 647,06 K, MODÈLE PRCG**

Flash isotherme à T = 647,06 K et P = 15 atm Taux de vaporisation = 0,4 Facteur de compressibilité liquide = $1,33 \times 10^{-1}$ Facteur de compressibilité vapeur = $6,77 \times 10^{-1}$ Enthalpie d'excé de la phase liquide = - 9,38 Enthalpie d'excé de la phase vapeur = - 1,75 Enthalpie de vaporisation = $9,81 \times 10^3$ cal/g. mole		
N°	Composition vapeur	Composition liquide
1	0,0734	0,1641
2	0,0728	0,1367
3	0,0722	0,1162
4	0,0715	0,1001
5	0,0708	0,0868
6	0,0700	0,0754
7	0,0691	0,0654
8	0,0681	0,0562
9	0,0668	0,0478
10	0,0654	0,0400
11	0,0638	0,0330
12	0,0620	0,0268
13	0,0600	0,0214
14	0,0580	0,0169
15	0,0561	0,0133

8- EXPLOITATION DES RÉSULTATS DU PROGRAMME:

8-1 DIAGRAMME ENTHALPIQUE :

Les résultats obtenus précédemment, permettent de tracer un diagramme tridimensionnels donnant l'enthalpie de la fraction pétrolière large en fonction de la pression et de la température après avoir déterminé l'enthalpie de référence de la fraction pétrolière considérée comme gaz parfait H^* (prise à une température de référence de 25°C), donnée par l'équation :

$$H^* = \sum_{i=1}^n x_i \cdot H^*_i$$

avec:
$$H^*_i = \int_{298}^T C_p \cdot dT$$

La capacité calorifique C_p est donnée par l'équation (45) dont les constantes sont regroupés dans le tableau 54. Les résultats de calcul des enthalpies des deux phases par les différents modèles d'équations d'état sont données dans les tableaux 55 et 56 pour les pétroles bruts HRS 162 et GUELLALA.

Le diagramme enthalpique pour le pétrole brut HRS, pour le modèle PR, est représenté par la figure(21).

TABLEAU N° 54 : COEFFICIENTS DE L'ÉQUATION (45) POUR LES PÉTROLES BRUTS HRS 162 ET GUELLALA

N°	HRS 162			GUELLALA		
	C _{pa}	C _{pb}	C _{pc}	C _{pa}	C _{pb}	C _{pc}
1	-2,50653	0,16216	-0,00006	0,31898	0,12172	-0,00004
2	-1,07728	0,17565	-0,00006	-0,88173	0,14030	-0,00005
3	-0,31678	0,18968	-0,00007	-1,44276	0,15555	-0,00006
4	0,15796	0,20349	-0,00008	-1,55032	0,16858	-0,00006
5	0,51405	0,21716	-0,00008	-1,39673	0,18063	-0,00007
6	0,83173	0,23108	-0,00009	-1,09791	0,19272	-0,00007
7	1,15117	0,24579	-0,00010	-0,71671	0,20568	-0,00008
8	1,49088	0,26182	-0,00010	-0,28816	0,22025	-0,00008
9	1,85614	0,27965	-0,00011	0,16612	0,23708	-0,00009
10	2,24385	0,29965	-0,00012	0,63171	0,25677	-0,00010
11	2,64510	0,32198	-0,00013	1,09953	0,27985	-0,00011
12	3,04465	0,34653	-0,00014	1,56573	0,30672	-0,00012
13	3,41634	0,37282	-0,00015	2,03148	0,33762	-0,00013
14	6,71594	0,39987	-0,00016	2,50229	0,37252	-0,00015
15	3,87405	0,42605	-0,00017	2,98654	0,41097	-0,00016

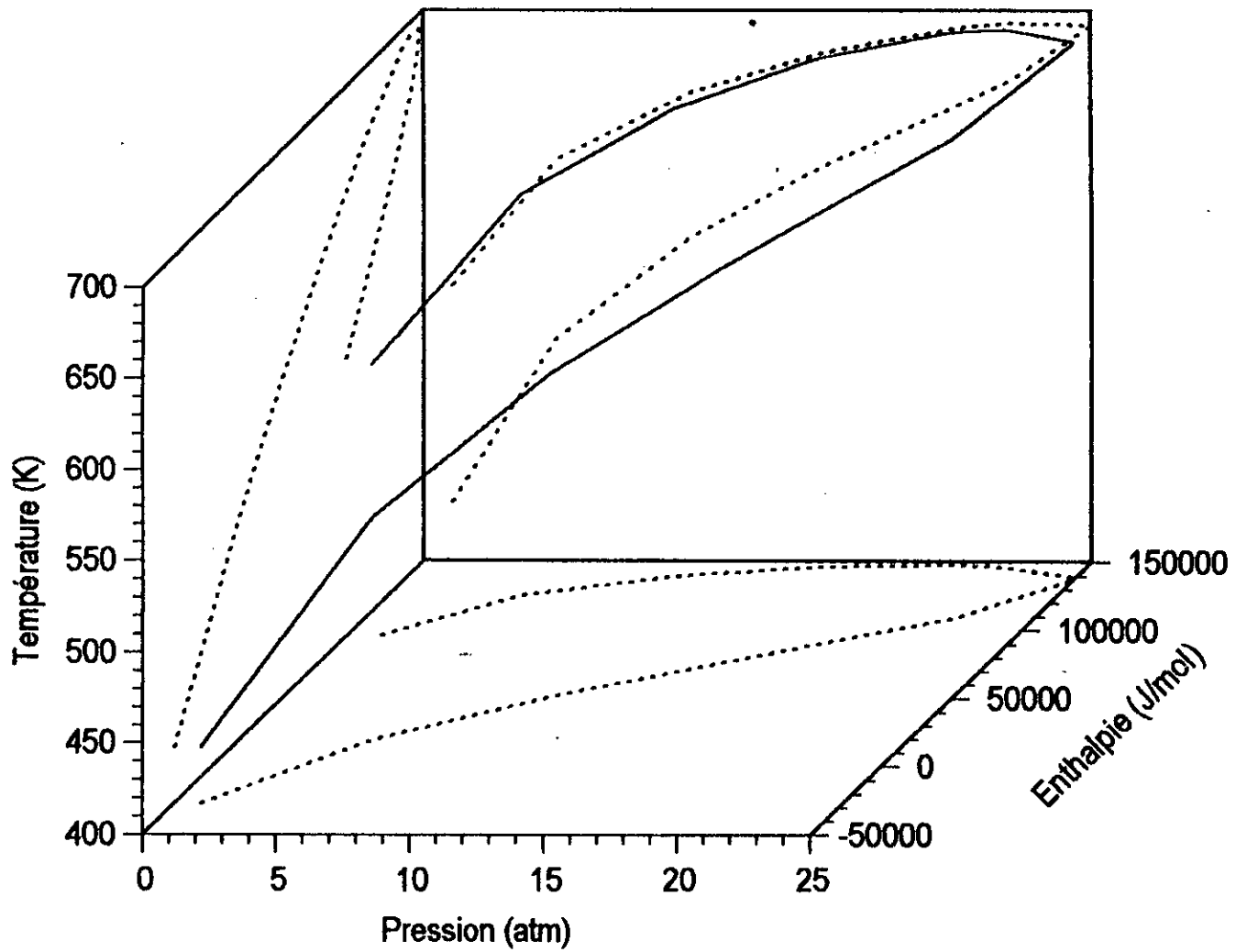
**TABLEAU N° 55 : RÉSULTATS DU CALCUL DU DIAGRAMME
ENTHALPIQUE POUR HRS 162**

Modèle	Pression (atm)	V/F =0		V/F=1	
		T (K)	Hv (J/mole)	T (K)	Hv (J/mole)
PR	1	430,46	-2,733 .10 ⁴	549,93	9,357.10 ⁴
	5	522,49	1,870.10 ⁴	619,84	1,243.10 ⁵
	10	577,27	5,054.10 ⁴	655,70	1,389.10 ⁵
	15	616,31	7,565.10 ⁴	677,05	1,459.10 ⁵
	20	649,48	9,929.10 ⁴	690,33	1,475.10 ⁵
	22	662,56	1,088.10 ⁵	693,33	1,461.10 ⁵
	25	691,36	1,367.10 ⁵	392,26	1,378.10 ⁵
SRK	1	430,35	-3,353.10 ⁴	549,87	9,350.10 ⁴
	5	521,78	1,366.10 ⁴	619,31	1,239.10 ⁵
	10	576,68	4,628.10 ⁴	655,43	1,384.10 ⁵
	15	616,09	7,219.10 ⁴	677,28	1,455.10 ⁵
	20	649,79	9,671.10 ⁴	691,19	1,472.10 ⁵
	22	663,09	1,073.10 ⁵	694,47	1,459.10 ⁵
	25	692,10	1,353.10 ⁵	693,70	1,372.10 ⁵
PRCG	1	435,80	-2,433.10 ⁴	549,45	9,464.10 ⁵
	5	528,02	2,236.10 ⁴	622,14	1,254.10 ⁵
	10	659,33	1,234.10 ⁵	659,33	1,407.10 ⁵
	15	681,33	1,366.10 ⁵	681,33	1,480.10 ⁵
	20	694,80	1,430.10 ⁵	694,80	1,496.10 ⁵
	24,5	695,84	1,398.10 ⁵	696,58	1,406.10 ⁵
SRKCG	1	435,85	-3,069.10 ⁴	551,41	9,466.10 ⁵
	5	527,52	1,687.10 ⁴	622,91	1,256.10 ⁵
	10	582,65	4,978.10 ⁴	660,12	1,408.10 ⁵
	15	622,36	7,600.10 ⁴	682,45	1,480.10 ⁵
	20	656,54	1,010.10 ⁵	696,45	1,496.10 ⁵
	24,5	697,59	1,392.10 ⁵	698,71	1,402.10 ⁵

**TABLEAU N° 56 : RÉSULTATS DU CALCUL DU DIAGRAMME
ENTHALPIQUE POUR GUELLALA**

Modèle	Pression (atm)	V/F =0		V/F=1	
		T (K)	Hv (J/mole)	T (K)	Hv (J/mole)
PR	1	357,82	-4,731.10 ⁴	529,65	6,975.10 ⁴
	5	440,99	-1,709.10 ⁴	593,29	9,248.10 ⁴
	10	491,54	4,133.10 ³	625,08	1,031.10 ⁵
	15	527,85	2,084.10 ⁴	643,77	1,085.10 ⁵
	20	558,15	3,586.10 ⁴	655,94	1,110.10 ⁵
	25	585,72	5,052.10 ⁴	663,42	1,110.10 ⁵
	30	613,28	6,642.10 ⁴	665,93	1,078.10 ⁵
	35	658,20	9,709.10 ⁴	659,38	9,791.10 ⁵
SRK	1	357,76	-5,250.10 ⁴	529,89	6,982.10 ⁴
	5	440,28	-2,178.10 ⁴	593,03	9,227.10 ⁴
	10	490,80	-7,029.10 ¹	624,98	1,029.10 ⁵
	15	527,33	1,713.10 ⁴	644,06	1,084.10 ⁵
	20	558	3,267.10 ⁴	656,73	1,109.10 ⁵
	25	585,96	4,786.10 ⁴	664,78	1,110.10 ⁵
	30	613,97	6,434.10 ⁴	667,94	1,080.10 ⁵
	32,5	660,80	9,687.10 ⁴	661,83	9,768.10 ⁴
PRCG	1	352,04	-4,926.10 ⁴	530,50	7,055.10 ⁴
	5	435,49	-1,928.10 ⁴	595,66	9,335.10 ⁴
	10	486,78	2,034.10 ³	628,00	1,042.10 ⁵
	15	523,96	1,899.10 ⁴	646,82	1,096.10 ⁵
	20	555,24	3,436.10 ⁴	658,85	1,119.10 ⁵
	25	583,97	4,952.10 ⁴	665,92	1,117.10 ⁵
	30	613,14	6,623.10 ⁴	667,51	1,079.10 ⁵
	34,6	661,23	9,877.10 ⁴	662,03	9,937.10 ⁴
SRKCG	1	351,92	-5,502.10 ⁴	532,86	7,058.10 ⁴
	5	434,84	-2,447.10 ⁴	596,97	9,377.10 ⁴
	10	486,17	-2,596.10 ³	629,24	1,045.10 ⁵
	15	523,60	1,489.10 ⁴	648,32	1,099.10 ⁵
	20	555,23	3,080.10 ⁴	660,79	1,123.10 ⁵
	25	584,37	4,652.10 ⁴	668,42	1,122.10 ⁵
	30	613,89	6,377.10 ⁴	670,75	1,086.10 ⁵
	35	665,03	9,903.10 ⁴	665,60	9,947.10 ⁴

Diagramme enthalpique du pétrole brut HRS 162



COMMENTAIRE :

Nous remarquons que lorsque nous approchons du point critique, les valeurs des enthalpies liquide et vapeur se rapprochent, et ceci confirme l'égalité des enthalpies des deux phases au point critique.

8-2 COORDONNÉES DU POINT CRITIQUE DU MÉLANGE :**8-2-1 CALCUL DES COORDONNÉES PAR EXTRAPOLATION :**

Les points critiques des différents pétroles bruts peuvent être déterminée par extrapolation des courbes de phase enveloppe pour chaque modèle thermodynamique.

Les résultats obtenues sont données dans le tableau 57. Nous pouvons illustrer ces résultats en traçant la variation de la pression critique en fonction de la densité, de la pour la température critique représentés par les figures (22) et (23) respectivement.

TABLEAU N° 57 : VARIATION DES COORDONNÉES DU POINT CRITIQUE EN FONCTION DE LA DENSITÉ DE LA FRACTION LARGE

Fraction large		MEREKSEN	GUELLALA	OHANET	PB 31	HRS 162
densité de la fraction large		0,7470	0,7566	0,7638	0,7933	0,7861
P _c (atm)	SRK	37,4	35	30,7	29,9	25
	PR	37,1	35	30,7	29,9	25
	SRKCG	37,3	34,9	30,4	27,0	24,5
	PRCG	37,1	34,5	30,1	27,4	24,4
T _c (K)	SRK	655,0	661,3	708,4	721,86	693,06
	PR	652,6	658,9	705,58	719,70	691,86
	SRKCG	659,1	665,3	715,26	725,29	698,24
	PRCG	655,3	661,5	710,48	720,49	696,24

Variation de la pression critique en fonction de la densité de chaque pétrole brut

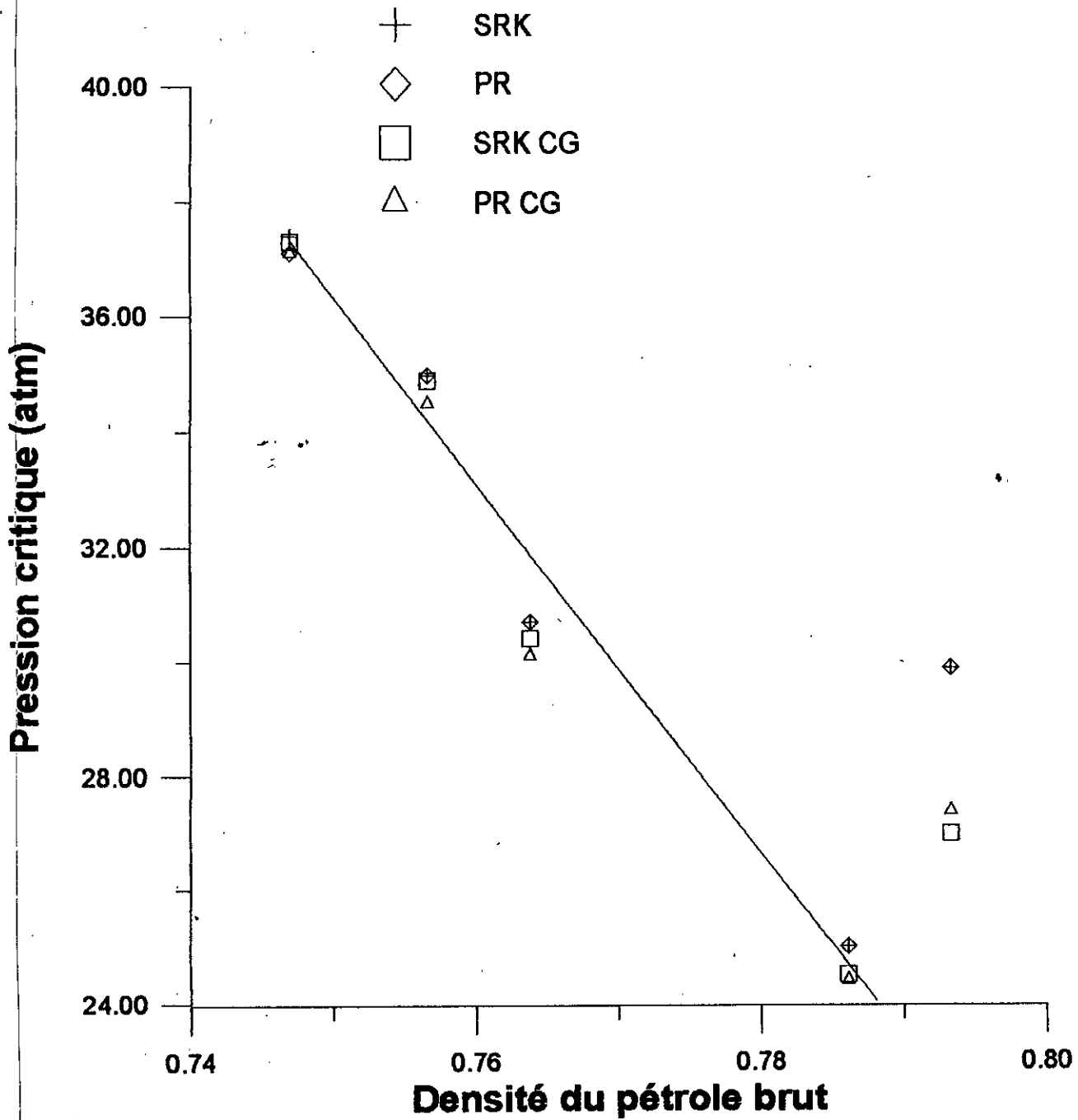


Figure 22

Variation de la température critique en fonction de la densité de chaque pétrole brut

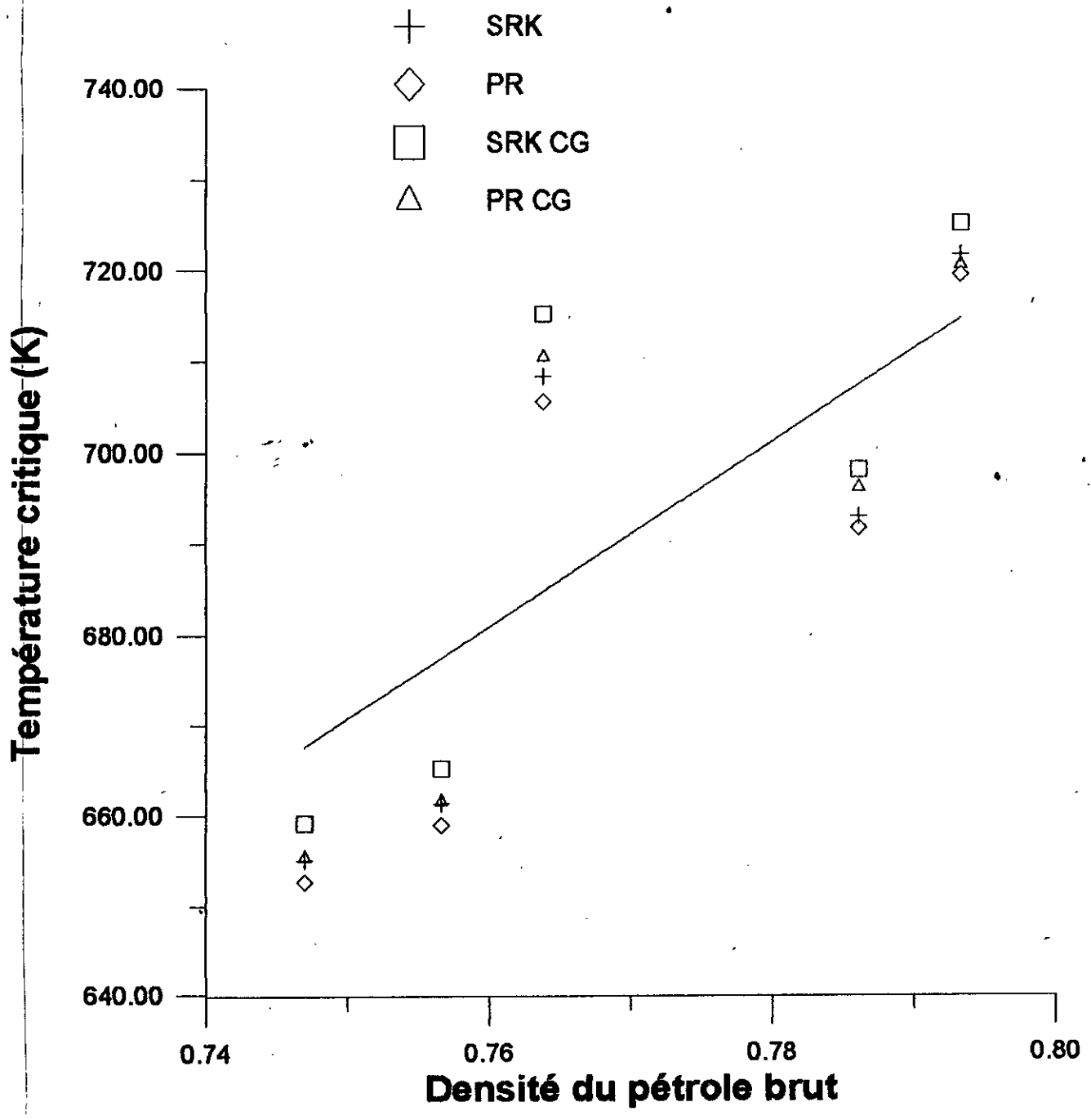


Figure 23

COMMENTAIRE :

Nous remarquons que la pression critique décroît du pétrole le plus léger au pétrole le plus lourd, ce qui est en accord avec la théorie. Par contre le point représentant le pétrole brut 31 est en dehors de la courbe, cette écart est probablement du fait que le PB 31 est un pétrole hypothétique.

Alors que pour la température critique, densité n'est pas une propriété suffisante pour caractériser cette dernière.

8-2-2 CALCUL DES COORDONNÉES PAR UNE MÉTHODE EMPIRIQUE :

Les coordonnées du point critique de la fraction pétrolière peuvent être déterminées par des corrélations appliquées aux mélanges de compositions connues, données par les équations (63) à (74).

Les résultats du calcul sont données dans le tableaux 58.

TABLEAU N° 58 : LES COORDONNÉES DU POINT CRITIQUE DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES LARGES

Fraction large	MEREKSEN	GUELLALA	OHANET	PB 31	HRS 162
P _c (atm)	31,35	30,76	26,40	27,40	26,20
T _c (K)	637,29	645,81	689,03	702,45	683,56

COMMENTAIRE :

Nous remarquons que les coordonnées du point critique calculées s'écartent de ceux déterminés par extrapolation, ceci est dû probablement au fait que ces coordonnées ne reposent sur aucun fondement thermodynamique, et qu'elles ont été conçues pour des mélanges d'hydrocarbures à nombres d'atome de carbone inférieur à 8 [31].

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons abordé les méthodes de calcul des équilibres de phases des fractions pétrolières.

Nous avons adopté une méthode de caractérisation des fractions C_7^+ , nous permettant de décomposer la fraction pétrolière en pseudo-composés.

Cette décomposition nous permet de calculer les propriétés critiques ainsi que le facteur acentrique. Le calcul se fait par l'intermédiaire de corrélations empiriques.

Par la suite, nous avons utilisé différents modèles d'équations d'état pour le calcul des courbes phases enveloppes pour cinq pétroles bruts Algériens.

Nous avons généré 20 courbes de phases enveloppes décrivant chacune un large domaine de température et de pression. Au vu des résultats obtenus, nous constatons que les équations SRK et PR donnent pratiquement les mêmes résultats, de même que les équations SRKCG et PRCG.

La disponibilité des résultats expérimentaux des équilibres de phase pour les différents pétroles bruts, permettra d'adopter le modèle adéquat d'équation d'état à chacun de ces pétroles bruts.

Nous avons contribué à l'établissement d'un programme de calcul des équilibres de phases des fractions pétrolières, ne nécessitant que la connaissance de la température d'ébullition et de la densité en fonction du % distillé. Ce programme est d'un maniement simple et permet de faire les calculs d'équilibres en adoptant des modèles thermodynamique performants



ANNEXES

A3/ Algorithme de calcul du flash isotherme :

1. Initialisation des K_i et V/F .
2. Résolution de l'équation :

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i (1 - K_i)}{1 + (V/F) \cdot (K_i - 1)} = 0$$

Par rapport à V/F par une méthode numérique telle que la méthode de Newton-Raphson.

3. Calcul des x_i et y_i ($i = 1, 2, \dots, n$)

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (V/F) \cdot (K_i - 1)}$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (V/F) \cdot (K_i - 1)}$$

4. Critères d'arrêts :

$$\sum_i (y_i - K_i x_i)^2 \leq \text{Tolérance}$$

5. Calcul K_i (T, P, x_i, y_i); aller à l'étape (2)
6. Fin.

A4/ Résolution d'équation d'état cubiques :

Méthode analytique de Cardan :

Soit l'équation du troisième degré suivante :

$$Z^3 - kZ^2 + mZ - n = 0 \quad (1)$$

Si nous remplaçons Z par $(x + k/3)$, alors nous aurons :

$$X^3 + 3pX + 2q = 0 \quad (2)$$

Avec

$$p = m/3 - (k/3)^2 \quad (3)$$

$$q = (k/3)(p + m/6) - n/2 \quad (4)$$

posons $h = p^3 + q^2$.

En fonction des valeurs de h , l'équation (1) admet les racines suivantes :

1. $h > 0$; (une racine réelle triple).

$$Z = k/3 + (h^{0,5} - b)^{1/3} + (-h^{0,5} - b)^{1/3}$$

2. $h = 0$; (deux racines réelles).

$$Z_1 = k/3 + 2(-p)^{0,5}$$

$$Z_2 = Z_3 = k/3 - (-p)^{0,5}$$

3. $h < 0$; (trois racines réelles)

$$Z_j = k/3 + 2(-p)^{0,5} \cos [\varnothing/3 + 120(j-1)]$$

ou $j = 1, 2, 3$.

$$\varnothing = \text{Arc cos} (q/p^{1,5}).$$

Pour $h > 0$, l'équation d'état n'admet qu'une seule racine qui correspond soit à la phase vapeur, soit à la phase liquide.

Pour $h = 0$, ce cas est peu probable dans le cas des fluides réels.

Pour $h < 0$, l'équation d'état admet trois racines, la plus petite correspond à la phase liquide, la plus grande correspond à la phase gazeuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. WUITHIER
"Le Pétrole Raffinage et Génie Chimique", Tome 1, Ed. Technip, Paris (1972).
- [2] C.E. CHITOUR
"Raffinage du Pétrole", Tome 1, ed. OPU, Alger (1983).
- [3] J. LYMAN
"Chemical Property Estimation Methods: Environment Behavior of Organic Compound", Ed. Elsevier, Amsterdam (1986).
- [4] W. C. EDMISTER et BIK.LEE
"Applied Hydrocarbon Thermodynamics", Vol.1&2, Ed. Gulf Publishing Company , Houston (1988).
- [5] L.GOUAL et N. SKANDER
"Etude Analytique d'un Nouveau Pétrole Brut Algérien de Hassi R'Mel HRS162", Projet de Fin d'Etudes, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1993)
- [6] M. HEZIL et B. MAYOUF
"Etude Analytique des Fractions Pétrolières Issues du Pétrole Brut HRS 162, Elaboration d'un Logiciel de Calcul de Propriétés Physiques", Projet de Fin d'Etudes , Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1994).
- [7] P. HENRION et P. PICARD
"Analyse des pétroles bruts", Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol .19, N°14 , (1966)
- [8] O. KITOUS
"Contribution à l'Etude des Propriétés Thermodynamiques des Fractions Pétrolières du Pétrole Brut Algérien par Diverses Méthodes Numériques", Thèse de Magister, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1990).
- [9] F BOUDJELLALI
"Contribution à la Détermination des Propriétés Physiques et Chimiques des Fractions Pétrolières Lourdes", Thèse de Magister, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1991).

- [10] S. SMAIL
"Etablissement des logiciels de recherche par les propriétés des fractions pétrolières", Projet de Fin d'Etudes, Dpt Génie Chimique , Ecole Nationale Polytechnique, (1991).
- [11] M. R. RIAZI et T. E. DAUBERT
Hydrocarbon Processing, pp 115-116, March, (1980).
- [12] C.E.CHITOUR
"Corrélations sur les Pétroles Bruts et les Fractions Pétrolières", Tome 2, Ed. OPU, (1983).
- [13] J.B.MAXWELL
"Data Book on Hydrocarbons", Ed. Van Nostrand Company, NY (1965).
- [14] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ et T. K. SHERWOOD.
"The Properties of Gases and Liquids", 3ème Edition , Ed. Mc Graw-Hill Book Company, NY (1977).
- [15] J.C.DEPEZA
"L'Industrie du Raffinage", Ed. Hermann, Paris (1984).
- [16] P.HUGGINS
Oil and Gas Journal, pp 38-45. nov .30, (1987).
- [17] M.R.RIAZI et T.E.DAUBERT
Ind. Eng. Chem. Res, pp 775-759, Vol 26, (1987).
- [18] R. CRYT
AIChE journal. Vol 28, N°5, (1976).
- [19] S. A. NEWMAN
Hydrocarbon Processing, pp 74-80, Dec (1981).
- [20] O. A. HOUGEN; K. M. WATSON et R. A. RAGATZ
"Chemical Process Principles", Tome 1 , 2ème édition, Ed. John Wiley, N. Y. (1967).
- [21] W. L. NELSON
"Petroleum Refinery Engineering", Ed Mc GRAW-HILL, N. Y. (1958).
- [22] C.F.SPENCER et T.E.DAUBERT
AIChE Journal, pp 482-485, Vol 19, N° 4, May (1973).
- [23] L. RIEDEL
Chem. Eng. Tech , pp 679-685, Vol 26, (1954)
- [24] M. R. RIAZI et T. A. AL-SAFFAH
Ind. Eng. Chem Res, pp 4145-4148, 34, (1995).

- [25] K. C. CHAO et J. D. SEADER
AIChE Journal, pp 598-604, Vol 7, (1961).
- [26] K. S. PEDERSEN, P. THOMASSEN et Aa. FREDENSLUND
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., pp 163-170, Vol 23, (1984).
- [27] S.WATANAZIRI, V. HOWENS et K. G. STARLING
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev, pp 821-829, Vol 24, (1985).
- [28] F.ZEMMOURI
"Elaboration d'un Logiciel Permettant le Calcul des Propriétés Physiques des Fractions Pétrolières ne Nécessitant que la Courbe de Distillation TBP", Thèse de Magister, Dpt Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (1995).
- [29] E. NEAU et J. N. JAUBERT
Ind. Eng. Chem. Res., pp 1196-1203, Vol 32, (1993).
- [30] G.SOAVE
Chem. Eng. Sci, pp 357-362, Vol 9, (1984).
- [31] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ et B. E. POLING
"The Properties of Gases and Liquids", 4ème édition, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, N. Y. (1988).
- [32] J. M. SMITH et H. C. VAN NESS
"Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Ed. Mc Graw-Hill Book Company, N. Y. (1975).
- [33] H. H. RACHFORD et J.D RICE
J. Petro Technol., 4, 10, sec. 1, 19; sec. 2, 3 (1952).
- [34] W. SHENG et B. C. LU
Fluid Phase Equilibria, pp 71-80, Vol 56 (1990).
- [35] G. SOAVE, A. BERLUCCO et L. VECCHIATA
Ind. Eng. Chem. Res, pp 975-980, 33 (1994).
- [36] G.SOAVE
Fluid Phase Equilibra, pp 339-342, 84 (1993).
- [35] J. O. VALDERRAMA, H. DE LA PUENTE et A. A. IBRAHIM
Fluid phase Equilibria, pp 377-383 , 93 (1994).
- [38] N.SKANDER, S.SATOR, F. SOUAHI et C. E. CHITOUR
Communication au 2ème Congrès Maghrebin de Génie des Procédés ,
COMAGEP2, GABES-DJERBA, 22-25 Avril 1996.

- [39] K.S. PEDERSEN, P. THOMASSEN et Aa. FREDENSLUND
"The Properties of Oils and Natural Gases", Ed. Gulf Publishing Company,
Houston (1989).
- [40] K. S. PITZER, D. Z. LIPPMAN, R.F.CURL, C. M. HUGGINGS et D. E.
PETERSON
J. Am. Chem. Soc, pp 3427-3433, 77 (1955).
- [41] O.REDLICH et J.N.S KWONG
Chem. Rev , 44, pp 233; (1949).
- [42] D. Y. PENG et D. B. ROBINSON
Ind. Eng. Chem. Fundam, 15, pp 59 ,(1976).
- [43] G.SOAVE
Chem. Eng. Sci , 27, p 1197, (1972).