

4/01

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

**ETUDE THERMODYNAMIQUE  
EXPERIMENTALE ET THEORIQUE POUR  
LA PREVISION DES PROPRIETES PVT  
D'UNE HUILE HBNS**

Proposé et dirigé par :

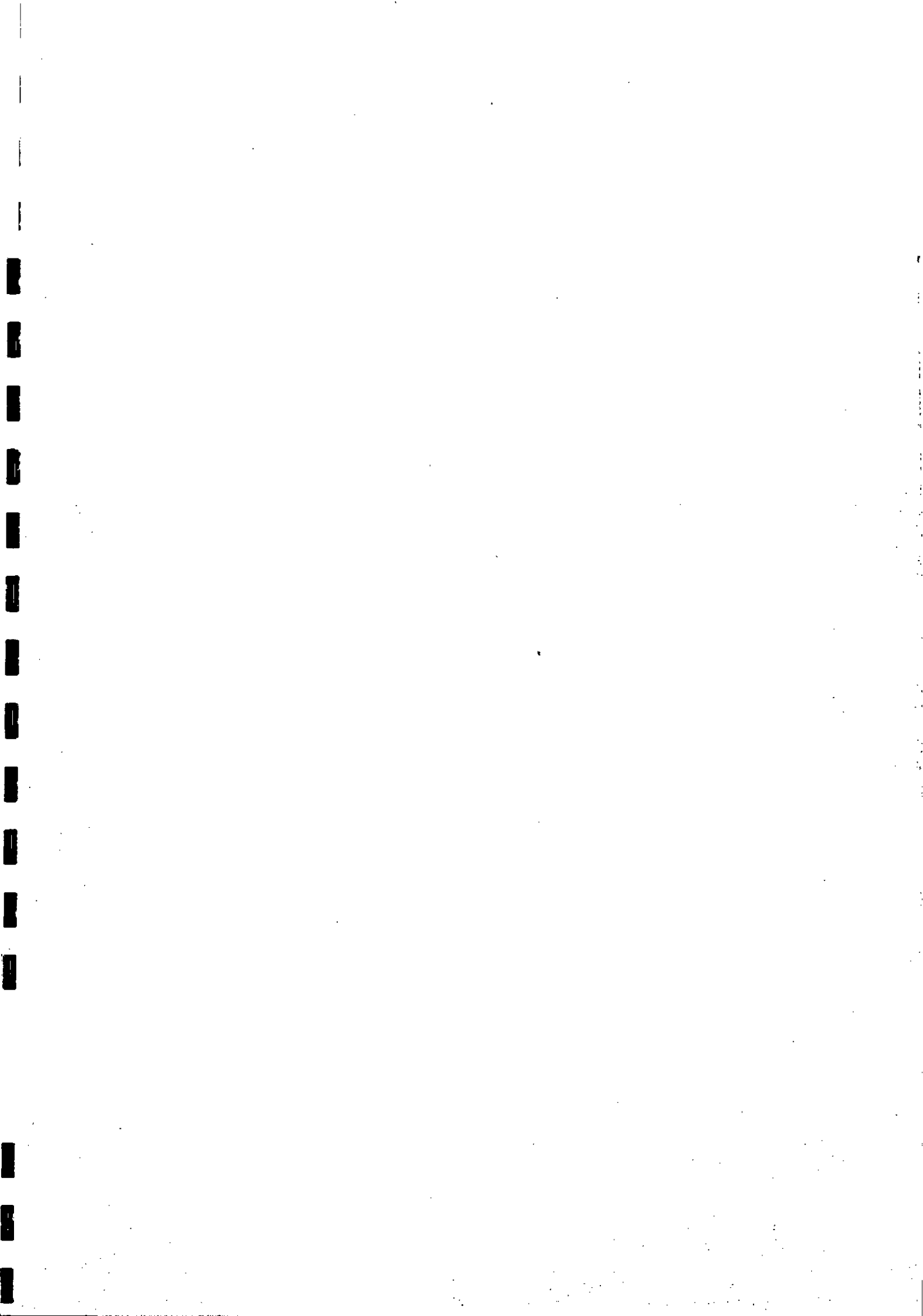
Dr. F. SOUABI  
Pr. C. E. CHITOUR

Etudié par :

A. HAMDI ABOULYAKDANE

Promotion Juin 2001

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



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

**ETUDE THERMODYNAMIQUE  
EXPERIMENTALE ET THEORIQUE POUR  
LA PREVISION DES PROPRIETES PVT  
D'UNE HUILE HBNS**

Proposé et dirigé par :

Dr. F. SOUHI  
Pr. C. E. CHITOUR

Etudié par :

A. HAMDY ABOULYAKDANE

Promotion Juin 2001

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

## *Dédicaces*



*Je dédie ce modeste travail :*

*A la mémoire de mon père que je n'oublierai jamais.*

*A ma mère que je ne remercierai jamais assez.*

*A ma grand-mère.*

*A mes frères et sœurs que j'adore.*

*A mes oncles et tantes pour leurs soutiens et leurs aides.*

*A toute ma famille.*

*Aïssa*

## Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

*La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de Monsieur le Professeur C. E. CHITOUR, en collaboration avec le Laboratoire PVT du Centre de Recherche et Développement de Sonatrach.*

*Je tiens à remercier :*

- ❖ *Madame F. SOUAHI, Maître de conférences à l'ENP et Monsieur le Professeur C. E. CHITOUR, pour leurs précieuses orientations et conseils qui m'ont permis de mener bien ce travail, ainsi que pour l'encadrement pédagogique et l'enseignement qu'ils m'ont transmis ; qu'ils en soient vivement remercié.*
- ❖ *Messieurs SANAT et MOULOUDJ ainsi que tout le personnel du Laboratoire PVT du Centre de Recherche et Développement de Sonatrach pour le temps qu'ils m'ont consacré, et pour leur grande disponibilité et serviabilité au cours de mon stage .*
- ❖ *Mes remerciements vont également à Madame R..DERRICHE, Maître de conférences à l'ENP, qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Messieurs T. AHMED ZAID et E. H.. BENYOUSSEF, Maîtres de conférences à l'ENP, pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je tiens également à adresser mes profonds remerciements aux enseignants du Département de Génie Chimique pour la formation qu'ils m' ont donné.*

## ملخص

يتمثل هذا العمل في دراسة نظرية و تطبيقية لبعض الخصائص الترموديناميكية و الفيزيائية لبتترول خام جزائري. الدراسة التجريبية سمحت لنا بقياس بعض نقاط ظهور الفقاعات و كذلك بعض الكتل الحجمية في ضغوط و درجات حرارة مختلفة. تطبيق معادلات الحالة سمح بحساب هذه الخصائص بواسطة برنامج على الكمبيوتر و في الأخير تمت مقارنة النتائج التجريبية و النظرية المحصل عليها.  
**الكلمات المفتاحية:**  
ترموديناميك, معادلات الحالة, بترول خام, دراسة ضغط-حجم-حرارة.

## Résumé

Ce travail consiste en une étude théorique et expérimentale de quelques propriétés thermodynamiques et physiques d'un pétrole brut algérien. L'étude expérimentale nous a permis de mesurer quelques points de bulle ainsi que des masses volumiques à des températures et des pressions différentes. L'application des équations d'état a permis le calcul numérique de ces propriétés par l'utilisation d'un logiciel. Enfin, les résultats expérimentaux et théoriques ont été comparés.

## Mots clés :

Thermodynamique, Equations d'état, Pétrole brut, Etude Pression-Volume-Température.

## Abstract

This work consists on a theoretical and experimental study of some of thermodynamic and physical proprieties of an algerian oil. The experimental study has allowed the measurement of many bubble points and densities at different temperatures and pressures. The application of equations of state has permitted the numerical calculation of these proprieties by the use of a software. Finally, the experimental and theoretical results have been compared.

## Key words:

Thermodynamic, Equations of state, Crude oil, Pressure-Volume-Temperature study.

# Table des matières



<b>Introduction</b> .....	1
<b>1. Rappels de la thermodynamique</b> .....	2
<b>1.1. Introduction à la thermodynamique</b> .....	2
1.1.1 Système macroscopique.....	2
1.1.2 Principes de la thermodynamique.....	2
1.1.2.1 Principe zéro.....	2
1.1.2.2 Premier principe de la thermodynamique.....	2
1.1.2.3 Second principe de la thermodynamique.....	3
1.1.2.4 Troisième principe de la thermodynamique.....	3
1.1.3 Fonctions thermodynamiques des systèmes .....	3
1.1.3.1 Fonctions thermodynamiques des systèmes homogènes fermés.....	4
1.1.3.2 Fonctions thermodynamiques des systèmes hétérogènes.....	5
1.1.4 Equilibre de phases .....	6
<b>1.2. Les équations d'état</b> .....	6
1.2.1 Equation d'état du gaz parfait.....	7
1.2.2 Equations d'état cubiques ou équation du type Van Der Waals.....	7
1.2.2.1 Equation d'état de Van Der Waals.....	8
1.2.2.2 Equation d'état de Redlich-Kwong.....	9
1.2.2.3. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong.....	9
1.2.2.4. Equation d'état SRK-Peneloux.....	10
1.2.2.5. Equation d'état de Peng-Robinson.....	10
1.2.2.6 Equations d'état SRK et PR généralisées.....	11
<b>2. Applications des équations d'état</b> .....	12
<b>2.1 Règles de mélanges appliquées aux équations d'état cubiques</b> .....	12
2.1.1 Introduction.....	12
2.1.2 Règle de mélange conventionnelle.....	12
2.1.3 Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid.....	12
2.1.4 Règle de mélange de Huron-Vidal.....	13
<b>2.2. Méthode de caractérisation des fractions pétrolières</b> .....	13
2.2.1 Introduction.....	13
2.2.2 Méthode de caractérisation d'Edmister.....	13
2.2.3 Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund.....	14
<b>2.3. Applications des équations d'état</b> .....	16
2.3.1 Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques.....	16
2.3.2 Calcul des équilibres liquide-vapeur.....	17
2.3.2.1 Le point de bulle.....	17
2.3.2.2 Le point de rosée.....	17
2.3.2.3 Le flash isotherme .....	18

2.3.3. Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur.....	18
2.3.3.1 Calcul de flash isotherme.....	18
2.3.3.2 Algorithme de calcul de la pression de bulle.....	19
2.3.3.3 Algorithme de calcul de la pression de rosée.....	19
2.3.3.4 Procédure de Michelsen pour le calcul de la courbe de phase enveloppe.....	20
<b>3. Partie expérimentale.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Présentation de l'huile étudiée.....</b>	<b>22</b>
3.1.1 Introduction.....	22
3.1.2 Définition de la recombinaison physique.....	22
<b>3.2 Etude expérimentale de comportement PVT de l'huile recombinaison.....</b>	<b>24</b>
3.2.1 Introduction.....	24
3.2.2 Caractéristiques et fonctionnement de l'appareil d'étude PVT.....	24
3.2.2.1 La pompe.....	24
3.2.2.2 La cellule PVT.....	25
3.2.2.3 Le système de mesure de déplacement et de volume.....	26
3.2.2.4 Le bain à air.....	27
3.2.3 Protocole opératoire.....	27
3.2.4 Résultats expérimentaux obtenus.....	27
3.2.5 Etude de la variation de la masse volumique de l'huile recombinaison en fonction de la pression à température constante.....	31
<b>3.3 Analyse CPG de l'huile recombinaison.....</b>	<b>33</b>
3.3.1 Introduction.....	33
3.3.2 Conditions opératoires.....	33
3.3.3 Résultats de l'analyse CPG.....	33
3.3.4 Détermination de la composition de l'huile recombinaison.....	35
<b>4. Partie numérique.....</b>	<b>38</b>
4.1 Introduction.....	38
4.2 Méthode de caractérisation, règle de mélange et corrélations utilisées par le PVTsim.....	38
4.3 Calcul de la pression de bulle.....	41
4.3.1 Procédure de calcul.....	41
4.3.2 Résultats du calcul.....	42
4.4 Calcul de la masse volumique.....	43
4.4.1 Procédure de calcul.....	43
4.4.2 Résultats du calcul.....	43
4.5 Calcul de la courbe de phase enveloppe.....	44
4.6 Interprétation et discussion des résultats.....	45
4.7 Calcul des propriétés pseudo-critiques de l'huile HBNS#8 par les corrélations empiriques.....	48
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>53</b>



**Bibliographie**.....

**Annexe A**

**Annexe B**

**Annexe C**

# Table des illustrations

## Figures

Figure 2.1 – Courbe de phase enveloppe pour un pétrole brut.....	20
Figure 2.2 – Courbe de phase enveloppe pour un mélange.....	20
Figure 3.1 - Principe de séparation en deux étages de l'effluent de puits.....	22
Figure 3.2 – Schématisation de l'appareil d'étude PVT.....	24
Figure 3.3 – La pompe a haute pression.....	25
Figure 3.4 – Cellule PVT (Diagramme des parties).....	25
Figure 3.5 – Vue générale du système de mesure de déplacement.....	26
Figure 3.6 - Courbe pression-volume pour $T = 92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	28
Figure 3.7 - Courbe pression-volume pour $T = 82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	29
Figure 3.8 - Courbe pression-volume pour $T = 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	29
Figure 3.9 - Courbe pression-volume pour $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	30
Figure 3.10 – Segment de courbe de bulle obtenue.....	30
Figure 3.11 - Variation de la masse volumique en fonction de la pression à $T=92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	32
Figure 3.12 - Chromatogramme d'un échantillon de gaz à condensat .....	34
Figure 3.13 – Représentation schématique d'une opération de séparation en deux phases.....	35
Figure 3.14 – Schéma représentatif de la recombinaison en deux étapes.....	36
Figure 4.1 – Segment de courbe de bulle mesurée et calculée.....	42
Figure 4.2 - Variation des masses volumiques mesurées et calculées en fonction de la pression à $T = 92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	44
Figure 4.3 – Courbes de phase enveloppe obtenues par les équations d'état SRK et PR.....	45
Figure 4.4 – Points critique et pseudo-critique d'un mélange.....	48
Figure 4.5 – Détermination des températures moyennes d'ébullitions à partir de la TBP.....	49
Figure 4.6 – Détermination des températures moyennes d'ébullitions à partir de l'ASTM.....	49
Figure 4.7 - Appareil de distillation A.S.T.M .....	50
Figure 4.8 – Abaques de conversion de l'ASTM en TBP.....	51

## Tableaux

Tableau 2.1 : les différents types de calcul d'équilibre.....	18
Tableau 3.1 : Quelques propriétés physiques de l'huile HBNS # 8 .....	23
Tableau 3.2 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour $T = 92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	27
Tableau 3.3 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour $T = 82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	28
Tableau 3.4 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour $T = 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	28
Tableau 3.5 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	28
Tableau 3.6 : Valeurs des pressions de bulles obtenues .....	28
Tableau 3.7 : Valeurs de la masse volumique de l'huile recombinaison à différentes pressions pour $T=92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	31
Tableau 3.8 : Composition molaire du gaz séparateur.....	33
Tableau 3.9 : Résultats de l'analyse CPG du gaz flash et du liquide flash.....	34
Tableau 3.10 : Composition molaire de liquide séparateur.....	36
Tableau 3.11 : Composition molaire de l'huile recombinaison.....	37
Tableau 4.1 : Propriétés généralisées des fractions pétrolières $C_6+$ .....	39
Tableau 4.2 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état SRK.....	39
Tableau 4.3 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état PR39	

Tableau 4.4 : Coefficients d'interaction binaire donnés par Pedersen et coll.....	40
Tableau 4.5 : comparaison des pressions de bulle mesurées et calculées de l'huile étudiée...	42
Tableau 4.6 : Ecart en pour-cent pour le calcul des masses volumiques.....	43
Tableau 4.7 : Pourcentage d'ajustement des paramètres $T_c, P_c$ et $\omega$ des fractions $C_{8+}$ .....	47
Tableau 4.8 : Valeurs des pressions de bulle et écarts calculées avant et après ajustement....	47
Tableau 4.9 : Résultats de la distillation A.S.T.M de l'huile HBNS#8.....	50
Tableau 4.10 : Résultats de la conversion de l'ASTM volumétrique en TBP volumétrique...	51
Tableau 4.11 : Résultats de calcul des propriétés pseudo-critiques par les trois corrélations..	52

## Notations

a paramètre d'attraction des équations d'état cubiques ;  
b co-volume des équations d'état cubiques ;  
c paramètre de translation de volume de Peneloux ;  
F énergie libre ;  
 $f$  fugacité ;  
G enthalpie libre ;  
GOR Gas Oil Ratio  
 $k_{ij}$  coefficient d'interaction binaire ;  
L/F taux de liquéfaction ;  
m terme correctif des équations d'état cubique ;  
MW masse molaire ;  
n nombre de moles ;  
 $\eta$  indice de réfraction ;  
P pression ;  
PVT pression-volume-température ;  
Q quantité de chaleur ;  
R constante des gaz parfaits ;  
S entropie ;  
SG specific gravity ;  
T température ;  
u constante spécifique à chacune des équations d'état ;  
U énergie interne ;  
v variance ;  
V volume ;  
V/F taux de vaporisation ;  
w constante spécifique à chacune des équation d'état ;  
W travail ;  
x vecteur composition de la phase liquide ;  
 $x_i$  fraction molaire du composé i dans la phase liquide ;  
y vecteur composition de la phase vapeur ;  
 $y_i$  fraction molaire du composé i dans la phase vapeur ;  
Z facteur de compressibilité ;  
 $Z_{RA}$  facteur de compressibilité de Rackett ;  
z vecteur composition de la charge ;  
 $z_i$  fraction molaire du composé i dans la charge ;

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

## Indice

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

## Exposant

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

## Symbole grec

$\phi$  coefficient de fugacité  
 $\mu$  potentiel chimique ;  
 $\rho$  masse volumique ;  
 $\omega$  facteur acentrique ;  
 $\Omega$  constante spécifique de chaque équation d'état cubique.



## Introduction

**L**analyse et la conception des plans et des équipements de production de gaz naturel et de pétrole brut requiert la connaissance des propriétés thermodynamiques et physiques des fluides d'hydrocarbures. Pour savoir combien de gaz et combien d'huile un séparateur produit sous des conditions données, et pour estimer les réserves des gisements et des puits, il est nécessaire de connaître les relations d'équilibre liquide-vapeur et les densités des mélanges. La compréhension des processus d'écoulement dans les réservoirs requiert la connaissance de la viscosité et de la tension superficielle. La conception des échangeurs de chaleur exige la connaissance de la conductivité thermique. D'autres exemples peuvent être cités.

Il serait naturellement mieux d'obtenir ces propriétés à partir de l'expérience. Cependant, il est impossible de mesurer toutes ces propriétés pour tous les fluides d'hydrocarbures sous toutes conditions. C'est pourquoi, on a souvent recours à d'autres méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques telles que les corrélations empiriques ou encore les équations d'état.

En 1873, Van Der Waals a proposé la première équation d'état applicable aux fluides réels, depuis, de nombreuses équations d'état ont été élaborées dans le but d'améliorer leurs applications aux calculs des différentes propriétés thermodynamiques. Ces travaux ont abouti à la proposition d'autres équations d'état permettant d'obtenir des résultats de plus en plus précis.

Nous nous sommes proposé dans le présent travail d'effectuer une étude thermodynamique expérimentale d'un pétrole brut algérien. En effet, une série d'expériences a été réalisée au niveau de Laboratoire PVT du Centre de Recherche et Développement de Sonatrach nous permettant ainsi de déterminer expérimentalement des propriétés physiques et thermodynamiques. Une analyse CPG été ensuite faite afin de déterminer la composition de l'huile étudiée. Nous avons enfin appliqué des méthodes numériques à savoir les équations d'état pour le calcul des propriétés déterminées expérimentalement auparavant, ce qui nous a permis de comparer les résultats expérimentaux et numériques obtenus.

# **PARTIE THEORIQUE**

## 1.1. Introduction à la thermodynamique

La thermodynamique est le domaine de la physique qui étudie les transformations de la matière et de l'énergie des systèmes macroscopiques. Les concepts de la thermodynamique sont d'une importance fondamentale en physique, en chimie et dans l'industrie.

### 1.1.1 Système macroscopique

Un système macroscopique est une petite portion de l'Univers qui demeure à l'échelle humaine (par opposition à l'échelle microscopique) et qui délimite un volume fini. On peut décrire l'état d'un système macroscopique par des grandeurs physiques mesurables, telles que la température, la pression ou le volume, qui sont des variables très utilisées en thermodynamique. Si l'on veut décrire plus précisément le système, on peut lui associer d'autres variables, comme la densité, la capacité calorifique, la compressibilité ou encore le coefficient de dilatation.

Toutes ces variables, dites variables d'état, qui sont liées entre elles, peuvent être classées en deux groupes : les variables extensives qui dépendent de la taille du système (volume, masse, etc.) et les variables intensives qui n'en dépendent pas (température, pression, etc.). D'une manière générale, un système atteint un état d'équilibre lorsque ses variables d'état demeurent constantes dans le temps.

Lorsqu'un système macroscopique passe d'un état d'équilibre à un autre, on dit que ce système est le siège d'une transformation thermodynamique. Certaines transformations sont réversibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent se produire en sens inverse; d'autres sont en revanche irréversibles. Ces processus sont régis par les quatre principes fondamentaux de la thermodynamique, qui furent énoncés entre la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et le début du XX<sup>e</sup> siècle.

### 1.1.2 Principes de la thermodynamique

La thermodynamique est basée sur quatre principes fondamentaux :

#### 1.1.2.1 Principe zéro

Ce principe concerne la notion d'équilibre thermique et s'énonce comme suit : « si deux systèmes thermodynamiques sont en équilibre thermique avec un troisième, ils sont eux-mêmes en équilibre thermique ».

#### 1.1.2.2 Premier principe de la thermodynamique

Ce principe appelé principe de l'équivalence, concerne le caractère conservatif de l'énergie. Si  $W$  et  $Q$  désignent le travail et la chaleur reçus par le système lors d'une transformation qui l'amène d'un état 1 à un état 2, le premier principe s'exprime par l'égalité :

$$(W + Q)_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

La quantité  $U_2 - U_1$  correspond à la variation d'énergie interne  $U$  du système entre l'état initial 1 et l'état final 2.

L'expression du premier principe pour une transformation élémentaire est :

$$dU = \partial Q + \partial W \quad (1.2)$$

Le premier principe de la thermodynamique exprime le bilan des différentes formes d'énergie relatives à un système subissant des transformations quelconques.

### 1.1.2.3 Second principe de la thermodynamique [1]

Le premier principe est une loi de conservation concernant des transformations d'énergie. La forme d'énergie n'est pas prise en considération.

Le deuxième principe introduit un *critère de qualité*. Par exemple, le travail peut être converti totalement en chaleur, mais pas le contraire, donc le travail est une forme d'énergie *supérieure*.

De même, la chaleur se distingue par la température à laquelle elle est disponible : plus cette température est élevée, plus la transformation en travail sera importante : la puissance thermique se dégrade quand elle est associée à un transfert de chaleur d'une température élevée à une température moins élevée.

Le premier principe n'exclut pas la possibilité pour deux sous-systèmes initialement à la même température de se transformer l'un en un sous-ensemble à température supérieure, l'autre en un sous-ensemble à température inférieure, pourvu que la quantité d'énergie cédée par le plus froid soit gagnée par le plus chaud.

Le second principe de la thermodynamique introduit une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et irréversibles, nécessitant la définition d'une fonction d'état appelée entropie, désignée par le symbole  $S$ . Cette fonction, d'état constitue une mesure du désordre moléculaire ; pour un système fermé, elle sera définie par la relation :

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

où  $T$  représente la température du système.

Le second principe de la thermodynamique s'énonce comme suit : « La variation de l'entropie d'un système thermodynamique quelconque, due aux opérations internes, ne peut être que positive ou nulle ».

Le deuxième principe de la thermodynamique :

- fournit le moyen de mesurer la qualité de l'énergie,
- donne le critère pour mesurer le *rendement idéal* d'une machine,
- détermine le sens d'une *transformation*,
- donne l'*état d'équilibre final* pour une transformation spontanée.

Conséquences :

- l'entropie d'un système fermé adiabatique ne peut qu'augmenter (principe de l'évolution);
- la fonction entropie ne se conserve pas (sauf en cas de réversibilité) ;
- les systèmes peuvent atteindre un état d'équilibre lorsque l'entropie est maximale ;
- plus l'irréversibilité d'un système est grande, plus la variation d'entropie est importante.

### 1.1.2.4 Troisième principe de la thermodynamique

Le second principe ne permet de définir la fonction entropie qu'à une constante additive près, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un système plus complexe.

Une hypothèse due à Nernst (1906) revue ensuite par Planck permet de lever cette indétermination. Les vérifications expérimentales qui ont été tentées par la suite se sont, en générale, révélées assez satisfaisantes pour que l'on emploie aujourd'hui à ce sujet le terme de Troisième Principe. On l'énonce actuellement ainsi :

« Au zéro de la température absolue, l'entropie de tout corps cristallisé chimiquement homogène possède la valeur zéro ».

## 1.1.3 Fonctions thermodynamiques des systèmes

Le premier principe a fait introduire une fonction d'état qui est l'énergie interne  $U$ , alors que le deuxième principe a fait introduire la fonction entropie  $S$ . Le développement de la



thermodynamique a conduit à la définition d'autres fonctions pour décrire l'évolution des systèmes :

$$\text{Enthalpie} \quad H = U + PV \quad (1.4)$$

$$\text{Energie libre} \quad F = U - TS \quad (1.5)$$

$$\text{Enthalpie libre} \quad G = H - TS \quad (1.6)$$

A toutes ces fonctions thermodynamiques, qui sont par définition des fonctions d'état, on associe des formes différentielles exactes :

$$dU = T dS - P dV \quad (1.7)$$

$$dH = T dS + V dP \quad (1.8)$$

$$dF = -S dT - P dV \quad (1.9)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (1.10)$$

En vertu de la propriété des différentielles exactes, les équations (1.7) – (1.10) permettent de retrouver les relations de Maxwell :

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P \quad (1.11)$$

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V \quad (1.12)$$

$$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P \quad (1.13)$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V \quad (1.14)$$

Les équations (1.12) et (1.13) n'ont pas d'intérêts pratiques, car elles nécessitent des conditions isentropiques qui sont pratiquement impossibles à réaliser ; les deux autres relations de Maxwell sont très utiles pour relier les fonctions thermodynamiques U, H, S, F et G d'un système à T, P et/ou V.

### 1.1.3.1 Fonctions thermodynamiques des systèmes homogènes fermés

Comme la majorité des équations d'état sont explicites en pression, il est utile d'exprimer les potentiels thermodynamiques en fonction de la température et du volume. Ces fonctions sont obtenues par intégration des expressions de Maxwell. Ces intégrations nécessitent la définition d'un état de référence, qui est le plus souvent un état de gaz parfait (noté par \*), sous des conditions de température et de pression de référence (notés 0). Les fonctions d'état ainsi obtenues sont appelées fonctions d'état résiduelles. Les expressions de ces fonctions sont :

$$\text{Energie interne} \quad (U - U^*) / RT = 1 / RT \int_{\infty}^V (T(\partial P / \partial T)_V - P) dV \quad (1.15)$$

$$\text{Enthalpie} \quad (H - H^*) / RT = Z - 1 + 1 / RT \int_{\infty}^V (T(\partial P / \partial T)_V - P) dV \quad (1.16)$$

$$\text{Entropie} \quad (S - S_0^*) / R + \ln(P / P_0) = \ln Z + 1 / R \int_{\infty}^V ((\partial P / \partial T)_V - R / V) dV \quad (1.17)$$

$$\text{Energie libre} \quad (F - F_0^*) / RT - \ln(P / P_0) = -\ln Z + 1 / RT \int_{\infty}^V ((RT / V) - P) dV \quad (1.18)$$

$$\text{Enthalpie libre} \quad (G - G_0^*) / RT - \ln(P / P_0) = Z - 1 - \ln Z + 1 / RT \int_{\infty}^V ((RT / V) - P) dV \quad (1.19)$$

Où R : constante des gaz parfaits ;

Z : facteur de compressibilité = PV/RT.

### 1.1.3.2 Fonctions thermodynamiques des systèmes hétérogènes

Un système hétérogène fermé est un système contenant au moins deux phases distinctes, chacune des phases présentes étant assimilée à un système homogène ouvert, car n'importe quel constituant présent dans ce système peut passer d'une phase à une autre, cependant, il n'y a aucun transfert de matière avec le milieu extérieur (Edmister et Lee)[2].

- **Les fonctions thermodynamiques**

Les fonctions thermodynamiques présentées dans le paragraphe (1.2.1) ont été établies pour un système composé d'une seule espèce moléculaire en phase homogène. Pour les systèmes hétérogènes, une nouvelle variable est introduite, il s'agit du nombre de mole  $n_i$  de chaque espèce moléculaire  $i$  présente dans le mélange.

Pour un système hétérogène contenant  $N$  composés, l'énergie interne sera fonction des variables d'état  $S, V$  et du nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant.

Dans ce cas, la première loi de la thermodynamique s'écrit :

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^N (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j} dn_i \tag{1.20}$$

où :

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j} \tag{1.21}$$

$\mu_i$  : Potentiel chimique.

Des expressions analogues à celle de l'énergie interne peuvent être déduites pour les trois autres fonctions thermodynamiques.

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^N (\partial H / \partial n_i)_{S,V,n_j} dn_i \tag{1.21}$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^N (\partial F / \partial n_i)_{S,V,n_j} dn_i \tag{1.22}$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N (\partial G / \partial n_i)_{S,V,n_j} dn_i \tag{1.23}$$

Tel que  $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{S,V,n_j} = (\partial F / \partial n_i)_{S,V,n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{S,V,n_j}$  (1.24)

- **La fugacité**

La fugacité est une propriété utilisée lors des calculs des équilibres de phases. La fugacité d'un constituant  $i$  d'un mélange, noté  $\hat{f}_i$ , est définie par :

$$dG_i = RT d \ln \hat{f}_i \tag{1.25}$$

où  $\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = x_i P$  (1.26)

A partir de cette dernière équation, nous pouvons définir une autre grandeur : le coefficient de fugacité qui représente le rapport entre la fugacité et la pression, il s'exprime comme suit :

$$\ln \phi_i = \ln(\hat{f}_i / x_i P) = -\ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ (RT/V) - (\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_j} \right] dV \tag{1.27}$$

Dans le cas du corps pur, l'équation précédente devient :

$$\ln(f/P) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ (RT/\bar{V}) - P \right] dV \tag{1.28}$$

### 1.1.4 Equilibre de phases

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

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

- Potentiel thermique :  $T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)}$  (1.29)

- Potentiel mécanique :  $P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(M)}$  (1.30)

- potentiel chimique :  $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} \quad i = 1, \dots, N$  (1.31)

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

que :  $f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(M)} \quad i = 1, \dots, N$  (1.32)

#### Règle de phase de Gibbs :

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

$$\nu = N - M + 2 \quad (1.33)$$

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

$$T^L = T^V \quad (1.34)$$

$$P^L = P^V \quad (1.35)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i = 1, \dots, N \quad (1.36)$$

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

$$f_i^L = f_i^V \quad i = 1, \dots, N \quad (1.37)$$

où  $f_i^L, f_i^V$  : fugacité du composé  $i$  en phase vapeur et liquide respectivement.

Avec :  $f_i^V = \varphi_i^V y_i P$  (1.38)

$$f_i^L = \varphi_i^L x_i P \quad (1.39)$$

où  $\varphi_i^V, \varphi_i^L$  : coefficient de fugacité du composé  $i$  dans les phases vapeur et liquide respectivement.

$y_i, x_i$  : composition du composé  $i$  dans les phases vapeur et liquide respectivement.

## 1.2. Les équations d'état

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherches par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van Der Waals [3] a proposé sa célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision. Ceci a une grande importance, lors de la conception de procédés de Génie Chimique tels que la distillation ou l'absorption.

Une équation d'état s'écrit sous la forme :

$$F(P, V, T, X) = 0 \quad (1.40)$$

Où

P : pression du système étudié ;

T : température du système ;

V : volume ;

X : vecteur composition.

Les équations d'états ont connu un développement considérable ces dernières années, nous présentons quelques équations dans l'ordre chronologique de leur apparition.

### 1.2.1 Equation d'état du gaz parfait

Dans un gaz parfait, les dimensions des molécules sont négligeables par rapport aux distances intermoléculaires, l'énergie potentielle d'interaction est nulle et l'énergie interne se présente exclusivement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique.

L'équation des gaz parfaits est le résultat des travaux effectués par plusieurs chercheurs.

- Loi de Boyle-Mariotte : pour une transformation isotherme, le produit du volume d'un gaz parfait par sa pression est constant, soit :  $PV = C^{te}$ .
- Loi de Gay-Lussac : pour une transformation isobare, le volume d'un gaz parfait est proportionnel à sa température, soit :  $V/T = C^{te}$ .
- Loi de Charles : pour une transformation isochore, la pression d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température, soit :  $P/T = C^{te}$ .

Ces trois relations ont été combinées pour obtenir l'équation d'état du gaz parfait (pour une mole) :

$$PV = RT \quad (1.41)$$

R est une constante universelle appelée constante des gaz parfaits.

Cette équation n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basse pression ou à haute température. Par conséquent, certains auteurs ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits. Le facteur correctif est le suivant :

$$Z = PV/RT \quad (1.42)$$

Le facteur Z est appelé facteur de compressibilité, il représente l'écart dans la prédiction du volume par rapport à la loi des gaz parfaits, et il existe des abaques donnant ce facteur en fonction des paramètres réduits et du facteur acentrique. D'autre part, plusieurs tentatives ont été entreprises pour développer une équation d'état pour les gaz réels ou plus généralement les fluides réels.

### 1.2.2 Equations d'état cubiques ou equation du type Van Der Waals

Le terme équation d'état cubique sous entend que l'équation est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux ou trois. La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (1.43)$$

Avec :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad (1.44)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.45)$$

Une forme équivalente de l'équation (2.4) est [4] :

$$Z^3 - (1+B-uB)Z^2 + (A+wB^2-uB-uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (1.46)$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (1.47)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.48)$$

### 1.2.2.1 Equation d'état de Van Der Waals [3]

L'équation d'état des gaz parfaits n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Him :

$$(P + P')(V - b) = RT \quad (1.49)$$

$b$  : représente le volume réel occupé par la matière, appelé covolume ;

$P'$  : 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'où l'équation d'état de Van Der Waals (VDW) :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.50)$$

ou

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.51)$$

Les constantes  $a$  et  $b$  dépendent du fluide considéré. Van Der Waals a remarqué que l'isotherme critique a une pente horizontale et a un point d'inflexion au point critique. Cette caractéristique se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1.52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1.53)$$

A partir des équations (1.50) et (1.51), nous pouvons déterminer les constantes  $a$  et  $b$  :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0,42188 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.54)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0,125 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.55)$$

Pour l'équation de VDW, l'équation (1.46) s'écrit :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (1.56)$$

Les coefficients  $A$  et  $B$  sont donnés respectivement par les équations (1.47) et (1.48).

L'équation d'état VDW prédit le facteur de compressibilité critique  $Z_c = 0.375$ . cette valeur est relativement élevée par rapport à celle des fluides réels qui possèdent en général un  $Z_c$  inférieur à 0.290.

### 1.2.2.2 Equation d'état de Redlich-Kwong [5]

Redlich-Kwong ont modifié le terme attractif de l'équation VDW. L'expression de l'équation de Redlich-Kwong (RK) est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \quad (1.57)$$

De la même manière que pour l'équation VDW, les constantes a et b sont déterminées par le critère que doit vérifier toute équation d'état au point critique (équations (1.52) et (1.53)).

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.58)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.59)$$

La fonction cubique de l'équation RK est la suivante :

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB=0 \quad (1.60)$$

L'apparition de l'équation d'état RK constitua au début des années cinquante une révolution pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz, car, cette équation prédit le comportement de la phase gazeuse avec des faibles écarts, ce qui la fit adopter pour le calcul des installations de traitement des gaz. Cependant, d'importants écarts sont observés lors de la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide, ce qui ne lui permet pas de prédire les équilibres liquide-vapeur à la base de la majorité des opérations physiques de séparation (distillation, absorption, etc.).

### 1.2.2.3. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong [6]

Le succès de l'équation originelle de Redlich-Kwong a encouragé de nombreux chercheurs : c'est le cas de Wilson, Chaudron et coll, et Soave, à améliorer sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originelle de Redlich-Kwong, son expression est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1.61)$$

avec :

$$a = \Omega_{ac} \alpha(Tr) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.62)$$

$$\Omega_{ac} = 0.42748 \quad (1.63)$$

$$\alpha(Tr) = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (1.64)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.59)$$

$$m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.19207\omega^2 + 0.02461\omega^3 \quad (1.65)$$

La forme cubique de l'équation SRK est :

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0 \quad (1.66)$$

La différence par rapport à l'équation RK est l'introduction d'un terme  $\alpha(Tr)$ , qui tient compte de l'influence de la température sur le coefficient  $a$ . l'influence de la nature de fluide est aussi prise en compte par l'intermédiaire de  $m$  qui est une fonction de facteur acentrique. L'introduction du terme correctif ( $\alpha(Tr)$ ) a donné un grand essor à l'utilisation des équations d'état dans l'industrie des hydrocarbures. Cependant, l'équation d'état SRK prédit la densité liquide avec des écarts importants allant jusqu'à 27 % dans la région critique [12].

#### 1.2.2.4. Equation d'état SRK-Penceloux [7]

Afin d'améliorer la capacité de l'équation d'état SRK à représenter les propriétés volumétriques, Penceloux et Rauzy (1982) ont utilisé une translation de volume pour la densité liquide à  $T_r=0,7$ .

Avec la correction de volume, l'équation d'état SRK prend la forme :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)(V+b+2c)} \quad (1.67)$$

Où  $c$  est une constatante.

Le volume molaire ( $v$ ) calculé par l'équation d'état originale SRK peut être considéré comme un "pseudovolume" qui peut être corrigé par une translation de volume le long de l'axe des volumes par :

$$v = v - c \quad (1.68)$$

où  $v$  est le volume molaire correct.

Penceloux et rauzy (1982) ont utilisé les constantes critiques et les densités données par l'American Petroleum Institute (1974) pour déterminer le facteur de compressibilité critique  $z_c$  et  $c$  pour reproduire les densités de liquide saturé expérimentales à une température réduite  $T_r=0,7$ .

Pour les composés organiques définis et autres inorganiques, le paramètre  $c$  est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$c = 0.40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - Z_{RA}) \quad (1.69)$$

où  $Z_{RA}$  est le coefficient de compressibilité de Racket :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (1.70)$$

#### 1.2.2.5. Equation d'état de Peng-Robinson [8]

L'équation d'état SRK présente certaines lacunes, la plus importante est l'incapacité de générer des valeurs satisfaisantes de la densité liquide, la déviation dans ce cas précis varie de 7% pour les températures réduites inférieures à 0,65 à 27% au voisinage du point critique.

L'équation de Peng-Robinson (PR) a été proposée afin de palier aux insuffisances de l'équation de Soave-Redlich-Kwong lors de la prédiction de la densité liquide. L'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.71)$$

avec :

$$a = \Omega_{ac} \alpha(Tr) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (1.62)$$

$$\Omega_{ac} = 0.457235 \quad (1.72)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.64)$$

$$b = 0.07796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.73)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1.74)$$

La forme cubique de l'équation de PR est la suivante :

$$Z^3 - (1-B)Z + (A - 2B - 3B^3)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.75)$$

La modification de Peng-Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0.65 à 15% au voisinage du point critique.

L'équation PR a eu un succès aussi retentissant que l'équation SRK, aussi bien dans les applications scientifiques qu'industrielles.

### 1.2.2.6 Equations d'état SRK et PR généralisées[9,10]

TWU et coll. ont proposé d'exprimer la fonction  $\alpha$  des équations d'état SRK et PR en fonction de la température réduite et du facteur acentrique :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (1.76)$$

La variation de la fonction  $\alpha$  en fonction de la température réduite est donnée par les équations suivantes :

$$\alpha = T_r^L e^{M(1-T_r^N)} \quad (1.77)$$

Dans le cas de l'équation PR, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} e^{0.125283(1-T_r^{1.77634})} \quad (1.78)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} e^{0.511614(1-T_r^{2.20517})} \quad (1.79)$$

Pour l'équation SRK, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.201158} e^{0.141599(1-T_r^{2.29528})} \quad (1.80)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.660145} e^{0.500315(1-T_r^{2.63165})} \quad (1.81)$$

La fonction  $\alpha$  est linéaire en fonction du facteur acentrique, ce qui présente l'avantage de pouvoir l'extrapoler pour les hydrocarbures lourds, les fractions pétrolières ou les condensats. La nouvelle forme de la fonction  $\alpha$  permet de reproduire de manière plus précise la tension de vapeur et présente l'avantage de reposer sur la loi des états correspondants.



## 2.1 Règles de mélanges appliquées aux équations d'état cubiques

### 2.1.1 Introduction

Les différentes équations d'état données précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés PVT des corps purs. Dans le cas des mélanges de composition connue, il est nécessaire de faire appel à une règle dite règle de mélange permettant de calculer les propriétés moyenne du mélange. Ces règles de mélange varient d'un type d'équation à une autre et elles portent sur les paramètres "a" et "b".

### 2.1.2 Règle de mélange conventionnelle

Pour le calcul des propriétés des mélanges, la règle de mélange la plus répandue est sans aucun doute la règle de mélange conventionnelle, qui permet de calculer les paramètres "a" et "b" du mélange.

Le terme "b" représente le volume de la molécule (pseudo-molécule), il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur ce terme, et il s'exprime par :

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.1)$$

Le terme "a" représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est calculé par l'équation suivante :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.2)$$

Le terme "a" tient compte de l'interaction de la molécule i avec la molécule j, cette interaction est caractérisée par un coefficient d'interaction binaire. Ce coefficient est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i-j. Dans ce cas, l'existence d'une autre molécule k est supposé ne pas interagir sur le binaire i-j et le système est supposé n'interagir que par paires.

Cette règle de mélange a eu un succès considérable du fait de simplicité. Cependant, elle n'est valable que pour des systèmes où les interactions sont nulles (mélanges d'hydrocarbures d'atomes de carbone voisins). Dans le cas de mélange de composés fortement polaires, cette règle n'est plus applicable et elle laisse la place à des règles plus sophistiquées.

### 2.1.3 Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid [11]

La règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid (1984) est basée sur le modèle de la composition locale. Ce modèle est basé sur le fait que la composition n'est pas uniforme au sein du mélange. Nous pouvons illustrer cela par le fait que dans un mélange A-B, si les molécules A sont plus attirées par d'autres molécules A que par des molécules B, il s'ensuivra 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-Reid proposent d'exprimer ce modèle par :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left[ (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{VRT} (x_i \lambda_{ij} + x_j \lambda_{ji}) \right] \quad (2.3)$$

avec :  $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (2.4)$

### 2.1.4 Règle de mélange de Huron-Vidal [12]

Huron et Vidal (1979) ont présenté une règle de mélange applicable aux équations d'état cubiques, cette règle porte sur le paramètre  $a$  qui est un terme d'énergie constitué de la contribution à l'énergie libre d'excès de la solution régulière  $g^{E(HS)}$  et d'un terme résiduel  $g^{E(R)}$ .

$$g^E = g^{E(HS)} + g^{E(R)} \quad (2.5)$$

L'énergie libre d'excès est une fonction de la pression, du volume de la température et de la composition par l'intermédiaire d'une équation d'état. Pour une solution régulière, l'enthalpie et l'entropie d'excès sont nulles. Dans ce cas, la règle de mélange sera :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (2.6)$$

Huron et Vidal ont déterminé la règle de mélange du paramètre  $a$  dans des conditions de pression infinie ( $P \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow b$ ) :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} - c b_m \frac{g_{ij\infty}^{E(R)}}{x_i x_j} \right] \quad (2.7)$$

La constante  $c$  est caractéristique de chaque équation d'état :

$$c_{SRK} = \frac{2}{\ln 2} \quad (2.8)$$

$$c_{PR} = \frac{2\sqrt{2}}{\ln \left( \frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right)} \quad (2.9)$$

L'énergie libre d'excès à pression infinie  $g_{\infty}^{E(R)}$  peut être calculée par l'équation de Renon-Prausnitz (Non Random Two Liquids, NRTL).

## 2.2. Méthode de caractérisation des fractions pétrolières

### 2.2.1 Introduction

L'application d'une équation d'état cubique aux mélanges nécessite la connaissance des valeurs des coordonnées critiques (température et pression) et de facteur acentrique de chaque constituant du mélange. Les valeurs des coefficients d'interactions binaires pour chaque paire de composés dans le mélange doivent être aussi connues.

Etant donné qu'une fraction pétrolière est un mélange complexe, sa caractérisation est nécessaire afin de lui appliquer une équation d'état. En fait, les méthodes de caractérisation sont des procédures de modélisation de la fraction en un certain nombre de composés ou pseudo-composés qui représentent globalement les propriétés moyennes de la fraction pétrolière et dont les valeurs des coordonnées critiques et du facteur acentrique peuvent être estimées.

### 2.2.2 Méthode de caractérisation d'Edmister [13]

Une méthode de caractérisation de la fraction  $C_{7+}$  est donnée par Edmister [13]. Cette méthode repose sur la connaissance de la courbe de distillation TBP (True Boiling Point) massique (température d'ébullition et densité) de la fraction considérée. Les différentes étapes de cette procédure sont les suivantes :

- a) la fraction pétrolière est décomposée en pseudo-composés selon la méthode de Simpson qui consiste à affecter à chaque fraction une fraction massique selon la répartition suivante :

$$m_i = m_n = \frac{h}{3} \tag{2.10}$$

$$m_i = \left(\frac{h}{3}\right)(3 + (-1)^i) \quad i=2, n-4 \tag{2.11}$$

avec :

$m_i$  : fraction massique du pseudo-composé  $i$ .

$h=1/n$  : la largeur de la fraction modèle.

$n$  : nombre de pseudo-composés.

- b) Les données de la TBP permet d'obtenir des valeurs de température d'ébullition et de densité discontinues. La méthode de Simpson ne peut pas être dans ce cas mise en œuvre. Un lissage de ces données est alors nécessaire. A partir des valeurs de la température et de la densité en fonction du pourcentage massique distillé, une interpolation des ces deux courbes est effectuée permettant de lisser les données expérimentales. Différentes formes mathématiques peuvent être envisagées, cependant, Pedersen et coll.[14] recommandent d'utiliser pour le lissage de la TBP un polynôme de degré cinq.
- c) A partir de l'équation polynomiale, une interpolation est mise en œuvre au point milieu de chaque fraction afin d'obtenir la température moyenne et la densité moyenne de la fraction étroite. Ces deux propriétés sont utilisées pour calculer la masse molaire, le facteur acentrique et les propriétés critiques par des corrélations telles que celles de Lee Kesler (1975,1976), Riazi (1980) et Al Sahhaf (1995).
- d) A partir de la masse molaire et de la densité de chaque fraction, la TBP massique est convertie en TBP molaire selon les étapes suivante : chaque fraction massique générée par la méthode de Simpson est multipliée par la densité et dévissée par la masse molaire. Les fractions molaires ainsi obtenues seront par la suite normalisées. Les fractions massiques ainsi obtenues seront :

$$x_i = \frac{\left(\frac{m_i}{M_i}\right)}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{m_i}{M_i}\right)} \quad i=1, 2, \dots, N \tag{2.12}$$

avec :

$M_i$  : masse molaire du composé  $i$  du mélange ;

$m_i$  : fraction massique du composé  $i$  du mélange ;

$x_i$  : fraction molaire du composé  $i$  du mélange.

Cette méthode de caractérisation est assez facile à mettre en œuvre du faite qu'elle ne nécessite que les données de la TBP qui sont généralement disponibles.

### 2.2.3 Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund [14]

Une autre approche est proposée par Pedersen et coll. [14]. Elle consiste à distinguer trois classes de composés :

1. Les composés définis : Cette classe contient les composés analysables par des méthodes physiques d'analyse telle que la chromatographie en phase gazeuse ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $iC_4$ ,  $nC_4$ ,  $iC_5$ ,  $nC_5$  et  $C_6$ ).
2. Les fractions distillables : Ces fractions sont issues de la distillation TBP. Les intervalles de distillation sont choisis de façon à ce que la majorité des hydrocarbures de même

nombre d'atomes de carbone se retrouvent au sein d'une même fraction. Les fractions ainsi obtenues sont appelées fraction à nombre d'atomes de carbone défini. Leurs masses moléculaires et densité doivent être connues.

3. Le résidu : Cette fraction pétrolière lourde ne peut pas être distillée (même sous vide poussé). Toutefois, sa masse moléculaire et sa densité peuvent être mesurées.

La méthode de caractérisation consiste en :

- Les composés définis possèdent des valeurs de température critique, de pression critique et de facteur acentrique connues, et donc aucune caractérisation n'est nécessaire.
- Dans le cas de composés distillables, il est possible de calculer les propriétés critiques et le facteur acentrique, à partir de la connaissance de la masse molaire et de la densité par le biais de corrélations empiriques. Ces corrélations sont appliquées séparément pour les composés paraffiniques, naphéniques et aromatiques d'où la nécessité de la connaissance de la distribution PNA de chaque fraction distillée. Les propriétés critiques et le facteur acentrique de la fraction totale sont ensuite prisent comme une moyenne molaire des propriétés des trois familles PNA.
- Dans le cas du résidu, la méthode de caractérisation proposée est la suivante :
  1. Estimation de la distribution molaire, c'est à dire exprimer la fraction molaire en fonction du nombre d'atome de carbone en considérant que le logarithme de la fraction molaire est linéaire en fonction de nombre d'atomes de carbone ;
  2. Estimation de la distribution de densité, c'est à dire exprimer la densité en fonction du nombre d'atome de carbone, en considérant que la densité est linéaire en fonction du logarithme du nombre d'atomes de carbone ;
  3. Estimation de la distribution de la température d'ébullition, c'est à dire la température d'ébullition en fonction de nombre d'atomes de carbone ;
  4. Estimation de la distribution de la masse moléculaire, c'est à dire exprimer la masse moléculaire en fonction du nombre d'atomes de carbone, en considérant que  $M=14C-1$ ;
  5. Calcule de  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$  des pseudo-composés résultants.
- Les coefficients d'interaction binaire sont considérés comme nuls dans le cas d'interactions d'hydrocarbures. Dans le cas des interactions d'hydrocarbures avec des non-hydrocarbures, les valeurs de ces coefficients sont données par Pedersen et coll. Les coefficients d'interactions binaires des fractions  $C_{7+}$ , avec les non-hydrocarbures sont égaux a ceux du  $C_6$ .

Par cette méthode, le pétrole brut est décrit par un nombre de pseudo-composés a même nombre d'atomes de carbone qui peut excéder 90. Une procédure de réduction du nombre de pseudo-composés est envisagée permettant d'obtenir à la fin les groupes de pseudo-composés suivants :  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_4-C_6$ ,  $C_7-C_{15}$ ,  $C_{16}-C_{26}$ ,  $C_{27+}$ . Les propriétés critiques de ces groupes sont calculées comme une moyenne massique.

La méthode de caractérisation de Pedersen et coll permet dans l'ensemble une caractérisation plus exhaustive des fractions pétrolières par rapport à la méthode d'Edmister. Cependant, cette méthode nécessite l'utilisation d'une variante de la TBP permettant de grouper les fractions par nombre d'atomes de carbone, d'une méthode d'estimation de la masse molaire du résidu et d'un choix judicieux des pseudo-composés représentatifs qui n'est souvent pas aisé de mettre en œuvre.

## 2.3. Applications des équations d'état

Bien qu'elles soient établies généralement à partir des données expérimentales des corps purs, les équations d'état peuvent être appliquées aux calculs des propriétés thermodynamiques des mélanges ainsi qu'aux fractions pétrolières par le biais des règles de mélanges et des méthodes de caractérisation présentées auparavant.

### 2.3.1 Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques [2]

Les propriétés thermodynamiques des mélanges peuvent être calculées à partir des équations d'état. Dans ce qui suit, nous présentons les expressions des fonctions thermodynamiques obtenues à partir des équations d'état cubiques en adoptant la règle de mélange conventionnelle.

A partir de la forme généralisée des équations d'état cubique (équation (2.4)), des expressions des paramètres  $a_m$  et  $b_m$  (équations (3.1) et (3.2)) et des expressions des propriétés thermodynamiques résiduelles (équations (1.15) – (1.19)) ainsi que l'expression du coefficient de fugacité (équation (1.27)), il est possible de déduire les expressions suivantes :

- Enthalpie résiduelle

$$\left( \frac{H - H^*}{RT} \right) = (Z - 1) + A \left( 1 - \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T} \right) \times Q \quad (2.13)$$

- Entropie résiduelle

$$\left( \frac{S - S_0^*}{RT} \right) + \ln \frac{P}{P_0} = \ln(Z - B) - A \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T} \times Q \quad (2.14)$$

- Energie libre de Gibbs résiduelle

$$\left( \frac{G - G_0^*}{RT} \right) - \ln \frac{P}{P_0} = (Z - 1) - \ln(Z - B) + A \times Q \quad (2.15)$$

- Energie interne résiduelle

$$\left( \frac{U - U^*}{RT} \right) = A \left( 1 - \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T} \right) \times Q \quad (2.16)$$

- Energie libre de Helmholtz résiduelle

$$\left( \frac{F - F_0^*}{RT} \right) - \ln \frac{P}{P_0} = -\ln(Z - B) + A \times Q \quad (2.17)$$

- Coefficient de fugacité

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - A \left( \frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) \times Q \quad (2.18)$$

Avec :

$$T \frac{\partial a_m}{\partial T} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_{ij} T_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$\frac{b_i}{b_m} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_{j=1}^N x_j T_{cj} / P_{cj}} \quad \dots \quad \delta_i = \frac{2a_i^{0.5}}{a_m} \sum_{j=1}^N x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij})$$

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

où  $q = 4w - u^2$

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

### 2.3.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur

La plupart des opérations unitaires telles que l'absorption, la distillation et l'extraction sont basées sur les équilibres liquide-vapeur et la conception de telles opérations nécessite l'évaluation de coefficients d'équilibre qui peuvent être calculés par les équations d'état.

Dans le cas des équilibres liquide-vapeur, nous pouvons définir :

#### 2.3.2.1 Le point de bulle

Le point de bulle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur quand le système passe de l'état de liquide refroidi à l'état de l'équilibre liquide-vapeur. Si on note par  $x_i$  et  $y_i$  la composition du constituant  $i$  dans les phases liquide et vapeur respectivement, la relation entre ces deux grandeurs est la suivante :

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i = 1 \tag{2.19}$$

où  $K_i$  est le coefficient d'équilibre du constituant  $i$ , ce coefficient est défini par :

$$K_i = y_i / x_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V \quad i=1, \dots, N \tag{2.20}$$

Le calcul du point de bulle consiste en la détermination de la pression (ou de la température) de bulle et le vecteur composition  $y$  de la phase vapeur connaissant la composition  $x$  de la phase liquide et la température (ou la pression).

#### 2.3.2.2 Le point de rosée

Le point de rosée correspond à l'apparition de la première goutte liquide quand le système passe de l'état de vapeur surchauffée à l'état de vapeur saturée. La relation entre  $x_i$  et  $y_i$  dans ce cas est la suivante :

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N (y_i / K_i) \tag{2.21}$$

Le calcul du point de rosée consiste en la détermination de la pression (ou de la température) de rosée est le vecteur de composition  $x$  de la phase liquide connaissant la composition  $y$  de la phase vapeur et la température (ou la pression).

**2.3.2.3 Le flash isotherme**

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

**2.3.3. Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur**

Il existe différents types de calcul des équilibres liquide-vapeur, chaque type de calcul est déterminé par les données spécifiées et les variables que l'on veut calculer. Le tableau 5.1 présente les différents types de calculs d'équilibre qui peuvent être effectués :

Cas	Equilibre	Variables spécifiées	Variables inconnues
1	Flash isotherme	P, T	V/F, y, x
2	Température de bulle	P, x = z	T, y
3	Pression de bulle	T, x = z	P, y
4	Température de rosée	P, y = z	T, x
5	Pression de rosée	T, y = z	P, x

Tableau 2.1 : les différents types de calcul d'équilibre

V/F : taux de vaporisation ;

T : température ;

P : pression ;

x : vecteur de composition de la phase liquide ;

y : vecteur de la composition de la phase vapeur.

Nous donnons dans ce qui suit trois algorithmes permettant de calculer le flash isotherme, la pression de bulle et la pression de rosée.

**2.3.3.1 Calcul de flash isotherme**

Le calcul de flash isotherme consiste à déterminer la composition des deux phases, liquide et vapeur, en équilibre à une température et à une pression données.

• **Algorithme de calcul du flash isotherme**

1. Initialisation du taux de liquéfaction  $L/F = 0.5$ .
2. Initialisation de la composition des deux phases connaissant la composition  $z_i$  de la charge :

$$x_i = z_i \text{ et } y_i = z_i \text{ pour } i = 1, \dots, N$$

3. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (2.7)) et la détermination de  $Z_V$  et  $Z_L$ .
4. Calcul des coefficients de fugacité  $\phi_i^L$  et  $\phi_i^V$  à partir de l'équation (2.18).
5. Calcul des coefficients d'équilibre :  $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$ .
6. Calcul des compositions :

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i + L/F(1 - K_i))} \tag{2.22}$$

$$y_i = K_i x_i \tag{2.23}$$

7. Critère d'arrêt :  $\sum(x_i - y_i) \leq \text{Tolérance}$

- Si le test de convergence est vérifié aller à l'étape 9.
- Sinon résoudre l'équation (2.24) par rapport à L/F par une méthode itérative telle que la méthode de Newton-Raphson :

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum z_i (K_i - 1) / (K_i + L/F(1 - K_i)) \quad (2.24)$$

8. Retour à l'étape 3.
9. Imprimer L/F, x et y.
10. Fin.

### 2.3.3.2. Algorithme de calcul de la pression de bulle

1. Initialisation de la pression.
2. Initialisation des coefficients d'équilibre par une corrélation empirique :

$$K_i = P_{ci} / P \exp(5.3727(1 + \omega_i)(1 - T_{ci}/T)) \quad (2.25)$$

3. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficients d'équilibre initiaux :

$$y_i = K_i x_i \quad (2.26)$$

4. Normalisation de la composition de la phase vapeur :

$$S_i = \sum y_i \quad (2.27)$$

$$y_i = y_i / S_i \quad (2.28)$$

5. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (2.7)) et la détermination de  $Z_V$  et  $Z_L$ .
6. Calcul des coefficients de fugacité  $\varphi_i^L$  et  $\varphi_i^V$  à partir de l'équation (2.18).
7. Calcul des coefficients d'équilibre :  $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$ .
8. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des nouveaux coefficients d'équilibre :

$$y_i = K_i x_i \quad (2.29)$$

9. Calcul de la nouvelle somme  $S_2 = \sum y_i$ .
10. Si  $|S_1 - S_2| \geq \xi$ , alors aller à l'étape 4.
11. Si  $|S_2 - 1| \geq \theta$ , calculer la nouvelle pression  $P = P \cdot S_2$  puis aller à l'étape 2.
12. Imprimer P et y.
13. Fin.

### 2.3.3.3. Algorithme de calcul de la pression de rosée

1. Initialisation de la pression.
2. Initialisation des coefficients d'équilibre par une corrélation empirique :

$$K_i = P_{ci} / P \exp(5.3727(1 + \omega_i)(1 - T_{ci}/T)) \quad (2.25)$$

3. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficients d'équilibre initiaux :

$$x_i = y_i / K_i \quad (2.30)$$

4. Normalisation de la composition de la phase vapeur :

$$S_i = \sum x_i \quad (2.31)$$

$$x_i = x_i / S_i \quad (2.32)$$

5. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (1.46)) et la détermination de  $Z_V$  et  $Z_L$ .
6. Calcul des coefficients de fugacité  $\varphi_i^L$  et  $\varphi_i^V$  à partir de l'équation (2.18).
7. Calcul des coefficients d'équilibre :  $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$ .
8. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des nouveaux coefficients d'équilibre :

$$x_i = y_i / K_i \quad (2.33)$$

9. Calcul de la nouvelle somme  $S_2 = \sum x_i$ .



10. Si  $|S_1 - S_2| \geq \xi$ , alors aller à l'étape 4.
11. Si  $|S_2 - 1| \geq \theta$ , calculer la nouvelle pression  $P = P / S_2$  puis aller à l'étape 2.
12. Imprimer P et x.
13. Fin.

**2.3.3.4 Procédure de Michelsen [15] pour le calcul de la courbe de phase enveloppe**

La courbe de phase enveloppe consiste dans les valeurs de la pression et de température (P,T) pour lesquelles la fraction de vapeur  $\beta$  d'un mélange donné est égale à une valeur spécifiée.

La fraction de vapeur peut être une fraction molaire ou volumique. La valeur  $\beta = 0$  correspond ainsi à la courbe de bulle et  $\beta = 1$  à la courbe de rosé.

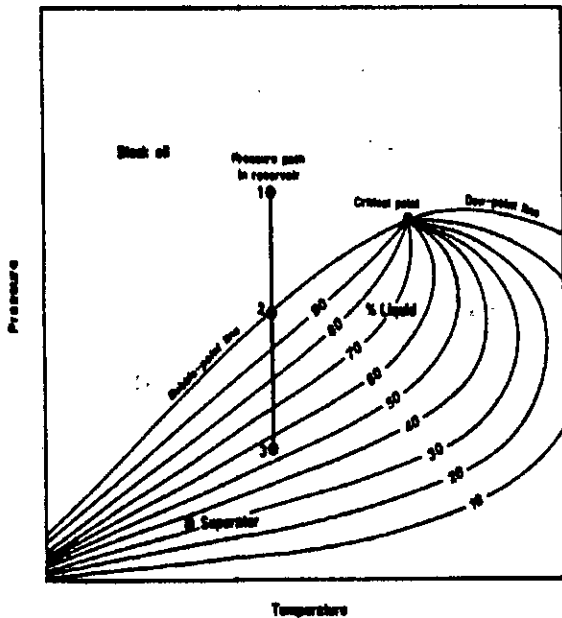


Figure 2.1 – Courbe de phase enveloppe pour un pétrole brut

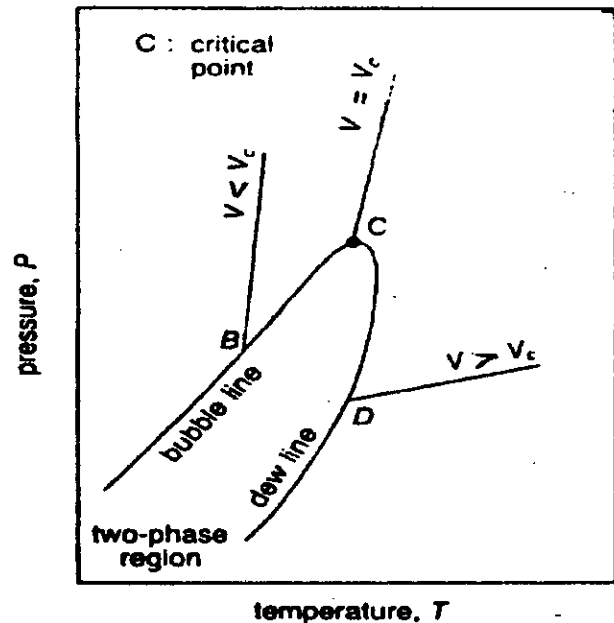


Figure 2.2 – Courbe de phase enveloppe pour un mélange

Michelsen [15] a décrit une procédure pour le calcul de la phase enveloppe qui est brièvement résumé dans ce qui suit [14] :

La construction de la phase enveloppe externe ( $\beta = 0$  et  $\beta = 1$ ) et les autres lignes iso- $\beta$  internes suit la procédure suivante :

- La première valeur (P, T) de la courbe de phase enveloppe est calculée par le choix d'une faible valeur de la pression, par exemple  $P < 20$  atm.
- Un estimé initiale des facteurs d'équilibre  $K_i$  ( $K_i = y_i/x_i$ ) est obtenu à partir de l'équation suivante :

$$K_i = \frac{P_{cl}}{P} \exp \left[ 5.42 \left( 1 - \frac{T_{cl}}{T} \right) \right] \tag{2.34}$$

- Cette équation, et l'équation du bilan massique de vaporisation suivante :

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N z_i (K_i - 1) / (1 + \beta(K_i - 1)) = 0 \tag{2.35}$$

sont résolues pour déterminer T,  $\beta$  étant pris égal à la valeur spécifiée de la fraction vapeur.

- La valeur correcte du T est ensuite calculée par la résolution de l'équation (2.35) conjointement avec l'équation :

$$\ln K_i = \ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V \quad (2.36)$$

où les coefficients de fugacité de la phase liquide (L) et vapeur (V) sont obtenus en utilisant l'équation d'état.

- Les dérivés de T et  $\ln K_i$  par rapport à P sont utilisées pour générer une estimation du second point sur la courbe de phase enveloppe à une pression légèrement supérieure que la première.
- La solution correcte est encore obtenue par la résolution des équations précédentes.
- A partir du troisième point et plus, l'extrapolation est basée sur les deux points précédents et leurs dérivés correspondant.
- En utilisant cette procédure, la courbe de phase enveloppe est construite étape par étape, et même le dépassement du point critique ne crée pas de problème.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

### 3.1. Présentation de l'huile étudiée

#### 3.1.1 Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous avons voulu effectuer une étude thermodynamique expérimentale d'un pétrole brut algérien par l'utilisation d'un appareil de mesure PVT. Cette étude avait pour but la détermination expérimentale de quelques propriétés PVT de ce pétrole à savoir des points de bulles et de rosé ainsi que des densités à différentes pressions et températures.

Cette étude a été effectuée sur une huile de fond c'est à dire l'huile se trouvant au milieu de gisement. L'étude PVT expérimentale d'une telle huile joue un rôle important dans le cycle de prospection et de production de pétrole telle que l'estimation des réserves des gisements, dimensionnement des équipements de productions (séparateurs, bacs de stockage...) ainsi que dans le choix des stratégies de production des puits.

Or il est difficile de procurer directement des échantillons d'une telle huile vu les conditions de haute température et pression qui règnent au niveau de gisement, cependant, il existe une procédure expérimentale appelée recombinaison physique qui permet d'obtenir ou de synthétiser cette huile de fond.

#### 3.1.2 Définition de la recombinaison physique

Arrivant du puits à la plate-forme, le fluide de gisement est séparé en un "liquide séparateur" et un "gaz séparateur" à la température et pression de séparation de plate-forme  $T_P$  et  $P_P$ . le liquide séparateur est ensuite "flashé" aux conditions ambiantes ( $T_0$  et  $P_0$ ) en laboratoire pour donner du gaz flash et liquide flash. Le liquide flash obtenu représente l'huile de réservoir complètement dégazée, il représente ainsi l'huile de stockage. Le principe de la séparation en deux étages est donné en figure (3.1)

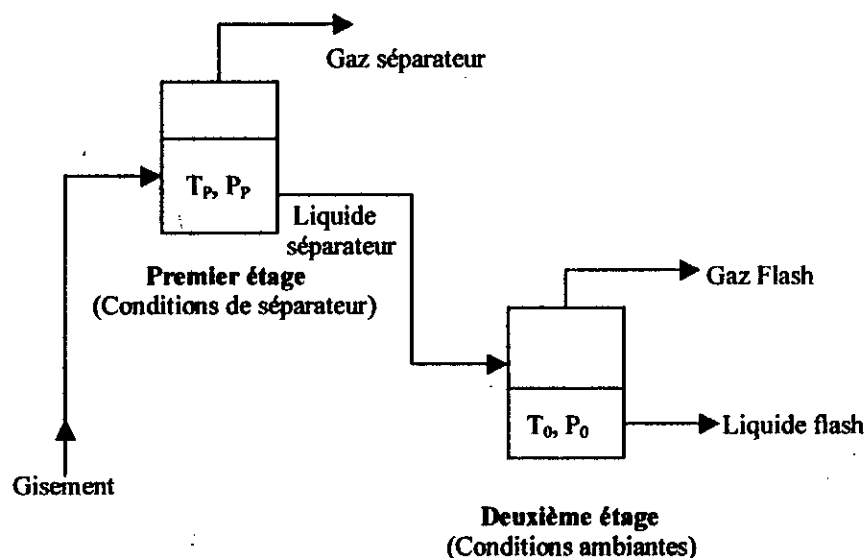


Figure 3.1 - Principe de séparation en deux étages de l'effluent de puits[14].

Après chaque étage de séparation, le rapport de volume de gaz pris aux conditions standards au volume de l'huile aux conditions de stockage doit être mesuré. Ce rapport est appelé GOR (Gas Oil Ratio).

La recombinaison physique est une opération de mélange effectuée entre le liquide séparateur et le gaz séparateur pour obtenir un fluide représentant le fluide de gisement. Le volume de gaz séparateur et liquide séparateur à mélanger sont calculées de telle façon à ce que leur rapport soit égal à la valeur de GOR mesuré après leur séparation en plate-forme. L'huile ainsi obtenue est appelée huile recombinaison

Notre étude expérimentale a été effectuée sur une huile recombinaison portant le nom de HBNS#8, cette huile est originaire du gisement de Hassi Berkine, nous donnons dans le tableau suivant quelques propriétés physiques de cette huile :

<b>Pression de gisement</b>	338 bar
<b>Température de gisement</b>	92.5 °C
<b>Température de séparation</b>	53 °C
<b>GOR chantier</b>	338 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
<b>Densité de l'huile de stockage</b>	0.8067 g/cm <sup>3</sup>

Tableau 3.1 : Quelques propriétés physiques de l'huile HBNS # 8

## 3.2 Etude expérimentale de comportement PVT de l'huile recombinée

### 3.2.1 Introduction

Nous avons procédé à l'étude thermodynamique expérimentale d'une huile recombinée par l'utilisation d'un appareil d'étude PVT. Ce genre d'appareil comporte plusieurs éléments dont les plus importants sont :

- une pompe ;
- la cellule PVT ;
- un système de mesure de déplacement et de volume ;
- le bain à air.

La figure (3.2) donne le schéma de l'appareil d'étude PVT

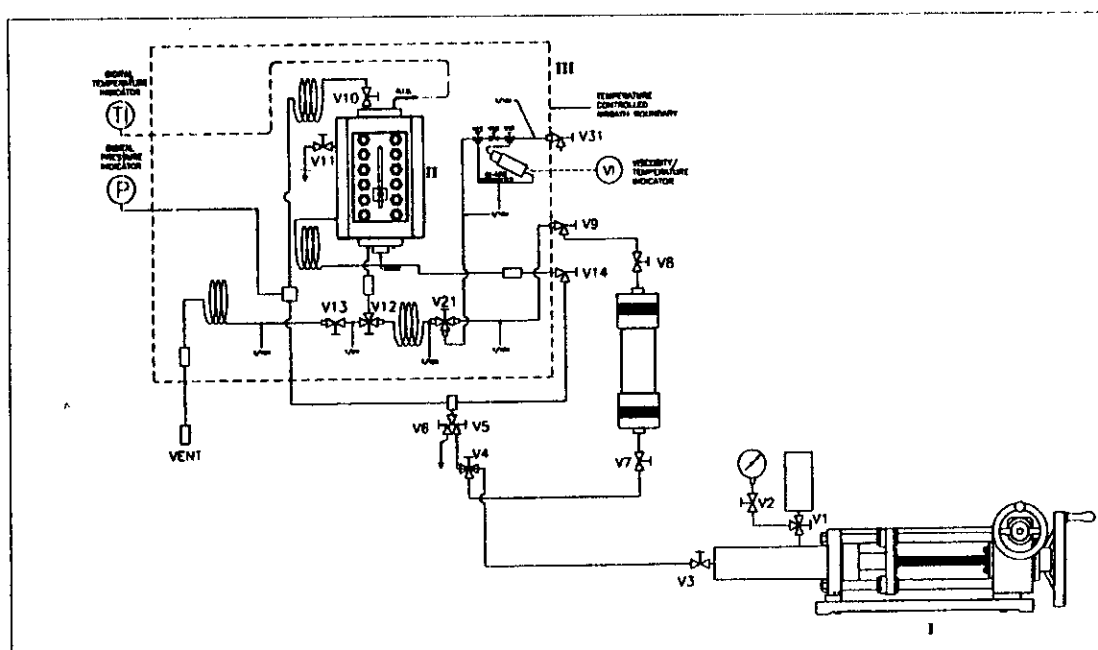


Figure 3.2 – Schéma de l'appareil d'étude PVT

Dans ce schéma, le numéro I représente la pompe, le II la cellule PVT et le III le bain à air. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques et le fonctionnement de chacun de ces éléments.

### 3.2.2 Caractéristiques et fonctionnement de l'appareil d'étude PVT

#### 3.2.2.1 La pompe

Les pompes à haute pression et à déplacement précis sont des matériels de laboratoires très fiables conçues pour mesurer, alimenter ou proportionnellement déplacer des fluides sous des conditions de hautes pressions. Elles sont très utilisées dans les recherches concernant le domaine pétrolier et dans les laboratoires de mesure des propriétés des fluides.

Ces pompes utilisent un piston finement usiné, de diamètre précis pour déplacer un fluide qui est enfermé dans un cylindre. Le fluide est enfermé par un système de joints qui sont serrés fermement à la fin de cylindre. Ce montage permet un mouvement libre de piston dans le cylindre, et le volume de fluide déplacé est proportionnel à la longueur calibrée de piston insérée dans le cylindre (figure 3.3)

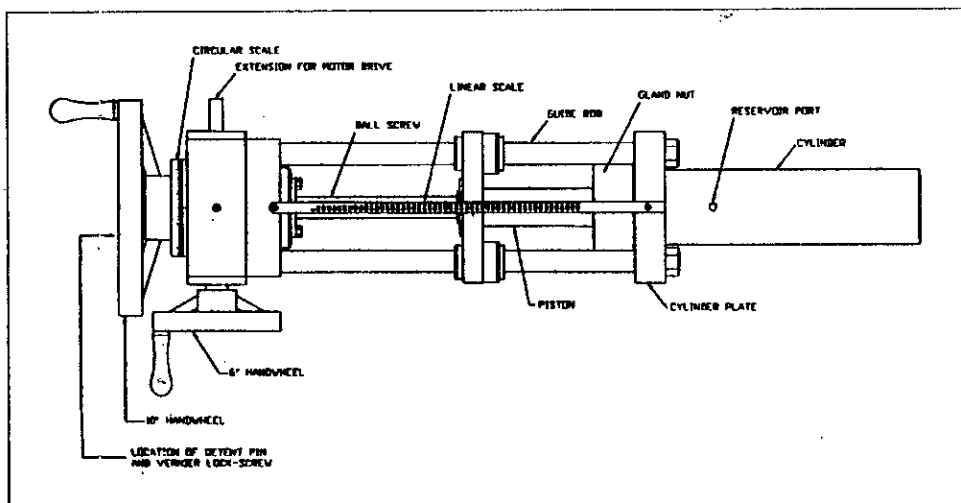


Figure 3.3 – La pompe a haute pression

Ces pompes sont construites et testées pour fonctionner doucement et sans risque jusqu'à une pression de 20 000 psi.

### 3.2.2.2 La cellule PVT

Les cellules PVT sont de précis équipements de laboratoire conçues spécifiquement pour la mesure des propriétés des fluides et l'étude de leurs comportements de phases.

Ces instruments constituent un moyen très précis pour la mesure et la prise d'échantillons des phases fluides à des températures et des pressions contrôlées. Ces mesures incluent différentes propriétés physiques des phases vapeur et liquide telles que la densité, le ratio liquide/vapeur et la composition indépendante de chaque phase.

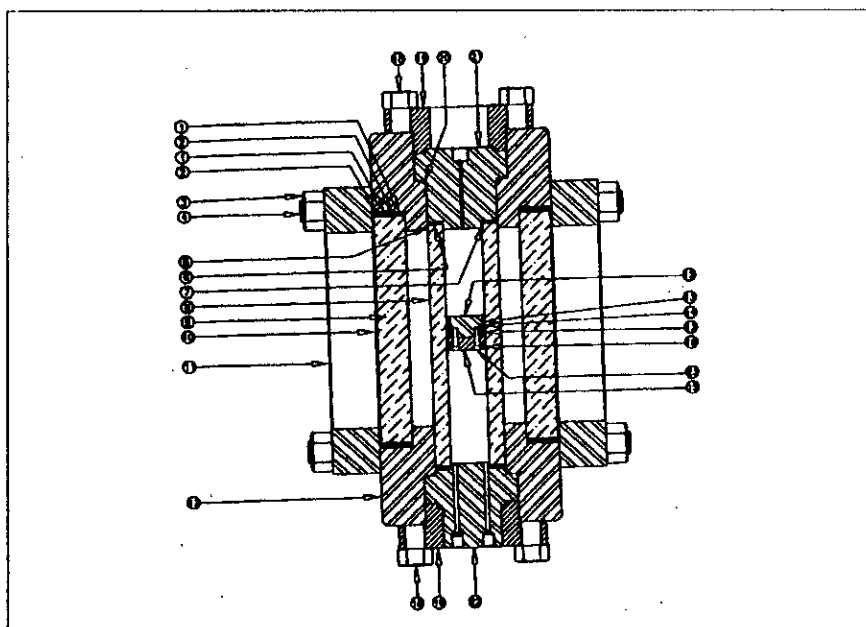


Figure 3.4 – Cellule PVT (Diagramme des parties)

Les fluides à étudier sont contenus dans un cylindre de verre transparent (partie N° 8) fixé entre deux longues fenêtres de vue en verre (partie N°9). L'espace qui entoure le tube en verre

est rempli d'un fluide inoffensif et transparent utilisé pour exercer sur le verre une pression égale et opposée à celle exercée sur le fluide étudié et ceci afin d'éviter le brisement du verre, par conséquent, la visibilité de contenu entier de la cellule est intacte.

La pression à l'intérieur du cylindre est augmentée par la pompe par déplacement d'un fluide, d'où la nécessité d'un piston pour isoler le fluide étudié de celui délivré par la pompe.

La température de la cellule est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine relié à un indicateur digital de 0.1 °C de précision, la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre digital de 0.1% de précision.

La température maximale de fonctionnement de la cellule est de 200 °C et la pression maximale est de 15 000 psi.

Les autres parties de la cellule PVT sont données dans l'annexe A.

### 3.2.2.3 Le système de mesure de déplacement et de volume

Ce système a pour but la mesure du volume de fluide étudié présent dans la cellule PVT. Il est la combinaison de deux systèmes, un pour la mesure du déplacement et l'autre pour la mesure du volume.

Le système de mesure de déplacement est un système conçu pour établir avec une bonne précision la position verticale d'un trait défini ramené dans le champ de vision d'une camera par un système de positionnement linéaire.

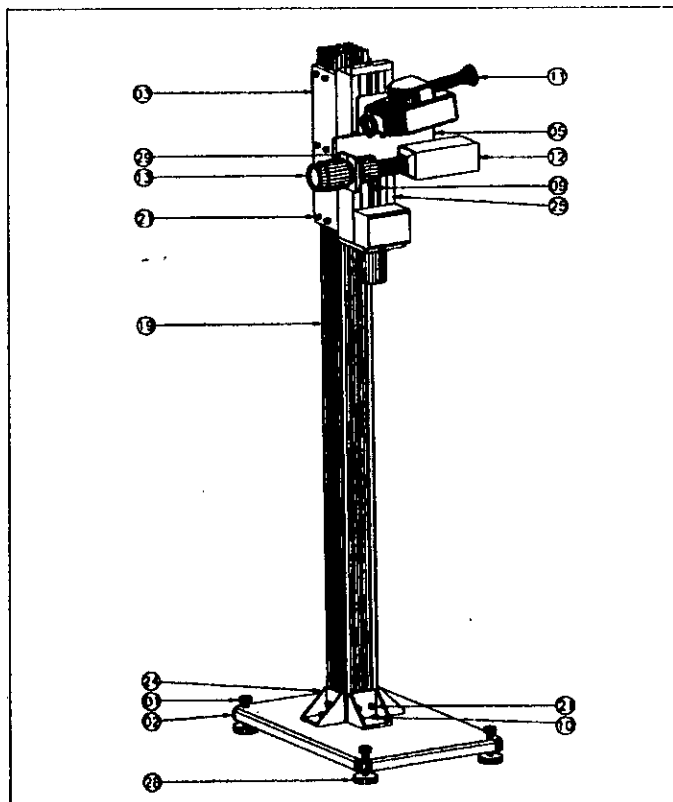


Figure 3.5 – Vue générale du système de mesure de déplacement

Les composantes optiques de système se constituent d'une camera noir et blanc de haute résolution (partie N°12) équipée d'un zoom (partie N°13) et d'un tube d'extension qui agissent comme un microscope longue distance pour visionner une surface de 10 par 14 mm approximativement. En plus du système de haute résolution, une caméra vidéo (partie N°11) est utilisée pour visionner l'objectif entier qui est environ de 10 mm par 175 mm de surface.



Enfin, une petite télévision est utilisée pour visionner les images délivrées par les deux caméras, et pour aider à positionner le système optique ainsi que pour suivre l'évolution du fluide étudié à l'intérieur de la cellule.

La composante mécanique de système incorpore une estrade motorisée linéairement et un encodeur linéaire très précis, et dont le rôle est de déplacer le système optique avec un très grand degré de précision. L'estrade motorisée est contrôlée à partir d'une unité de contrôle qui incorpore aussi le compteur de déplacement pour l'encodeur linéaire. Enfin, un compteur de volume est utilisé conjointement avec l'encodeur linéaire qui est fixé sur le dispositif motorisé afin d'afficher l'équivalent volume à un déplacement vertical de la caméra. Ce compteur est programmé avec un facteur de calibrage qui convertit le déplacement linéaire à un volume. Le facteur de calibrage est proportionnel au diamètre intérieur de tube contenant le fluide à étudier dans la cellule PVT.

Les autres parties de système sont données dans l'annexe A.

#### 3.2.2.4 Le bain à air

Afin de contrôler sa température, la cellule PVT est mise dans une sorte de four chauffé électriquement appelé bain à air.

Ce bain à air est doté d'un microprocesseur qui contrôle la température et d'un système de régulation qui permet d'obtenir une température de la cellule n'excédant pas la température de consigne désirée. La température maximale de fonctionnement de bain est de 200 °C, et la distribution uniforme de la température dans le bain est de  $\pm 1$  °C.

A noter enfin que tous les éléments de l'appareil de mesure PVT sont contrôlés à distance par un ordinateur par l'utilisation d'un logiciel approprié.

### 3.2.3 Protocole opératoire

Tout d'abord, on fait introduire dans la cellule visuelle PVT un certain volume de l'huile à étudier à une pression constante largement supérieure à la pression de bulle pour assurer un transfert à une seule phase liquide. La cellule est portée à la température d'étude désirée à l'aide de bain à air régulé, et après une stabilisation en température et en pression par une agitation magnétique à hélice, on procède à un déclin de pression et on note à chaque fois le volume de fluide correspondant par l'utilisation de système de mesure de déplacement et de volume. Cette étude appelée comportement à masse constante ou à composition constante permet de déterminer la pression de bulle correspondant au palier de température étudié, soit visuellement à l'aide du système optique, soit graphiquement par le traçage de la courbe  $V=f(P)$  et la pression de bulle dans ce cas est représentée par le point de cassure de cette courbe.

### 3.2.4 Résultats expérimentaux obtenus

Nous avons procédé à l'étude de comportement PVT de l'huile recombinaison pour quatre paliers de température allant de la température de gisement jusqu'à la température de séparation.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5).

<b>Pression (psi)</b>	6000	5500	5000	4900	4500	4260*	4000	3500	3000
<b>Volume (cc)</b>	27.46	27.78	28.18	28.28	28.65	28.99	29.54	31.10	33.54

Tableau 3.2 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour  $T = 92.5$  °C

Pression (psi)	6000	5500	5000	4900	4500	4140*	4000	3500	3000
Volume (cc)	26.81	27.11	27.50	27.58	27.92	28.34	28.60	29.90	32.14

Tableau 3.3 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour  $T = 82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pression (psi)	6000	5500	5000	4900	4500	4050*	3500	3000	2500
Volume (cc)	26.26	26.51	26.90	27.00	27.31	27.73	28.96	30.83	34.14

Tableau 3.4 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour  $T = 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pression (psi)	6000	5500	5000	4900	4500	4000	3830*	3500	3000	2500
Volume (cc)	25.33	25.54	25.80	25.89	26.14	26.50	26.65	27.20	28.52	30.96

Tableau 3.5 : Valeurs de pression et de volume obtenues pour  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

(\*) Pression de bulle.

Les figures(3.6), (3.7), (3.8), et (3.9) illustrent le comportement volume-pression de l'huile recombinaée pour les différents paliers de températures étudiés.

Nous regroupons dans le tableau (3.6) les valeurs des pressions de bulles mesurées pour les quatre paliers de températures étudiés. La figure(3.10) illustre la branche de courbe de bulle ainsi obtenue.

Température (°C)	Pression de bulle (psi)
92.5	4260
82.5	4140
72.5	4050
50.0	3830

Tableau 3.6 : Valeurs des pressions de bulles obtenues

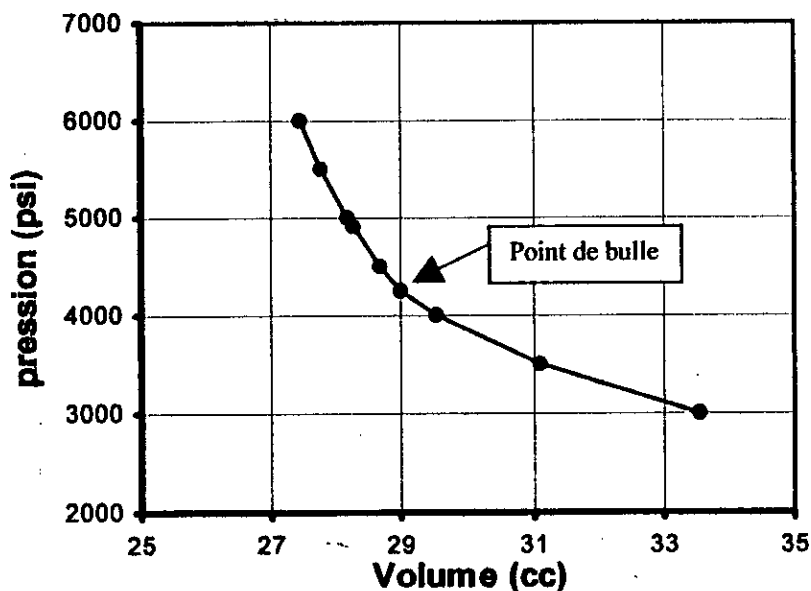


Figure 3.6 - Courbe pression-volume pour  $T = 92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

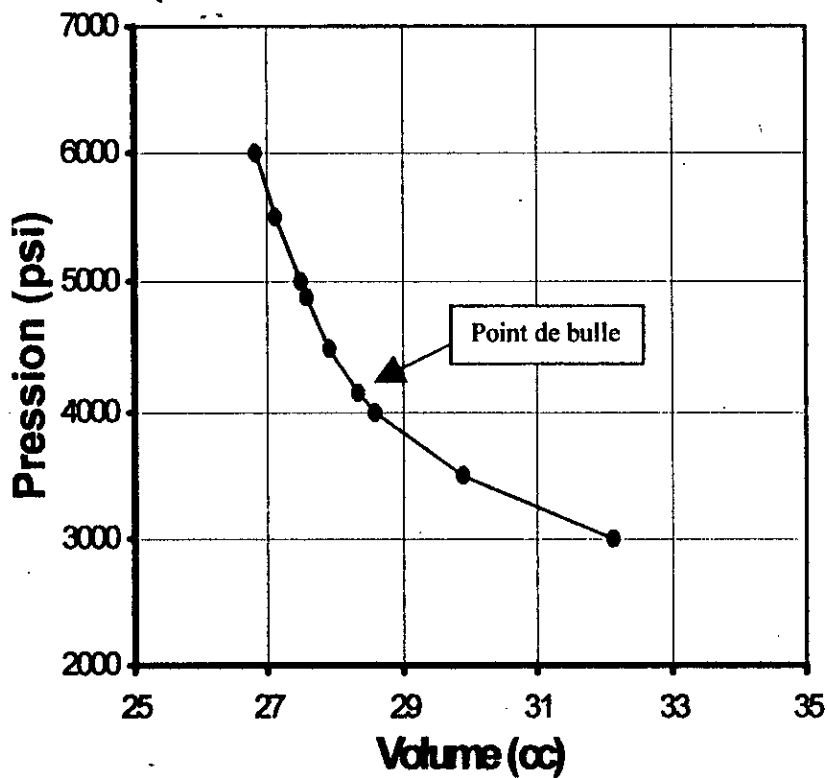


Figure 3.7 - Courbe pression-volume pour  $T = 82.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

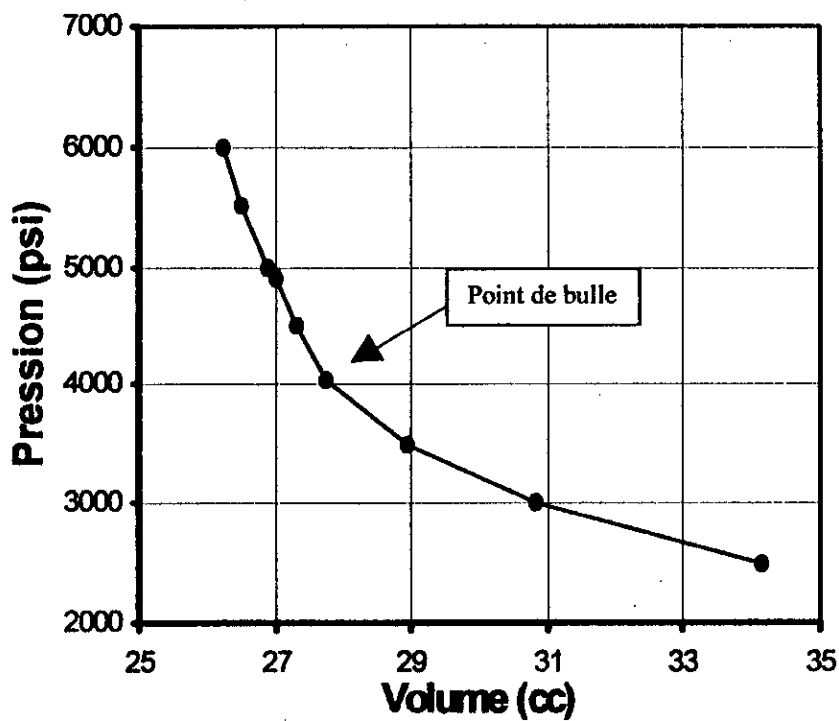


Figure 3.8 - Courbe pression-volume pour  $T = 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

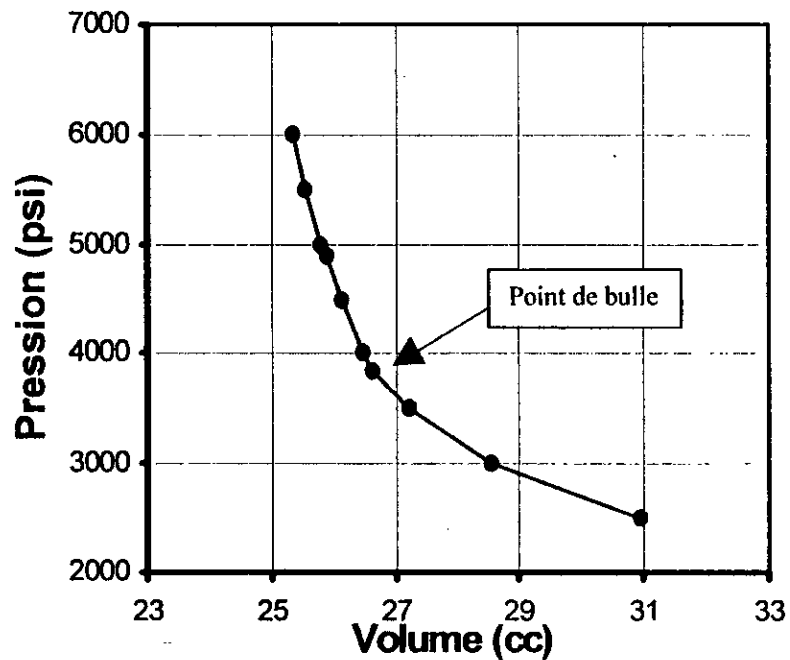


Figure 3.9 - Courbe pression-volume pour  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

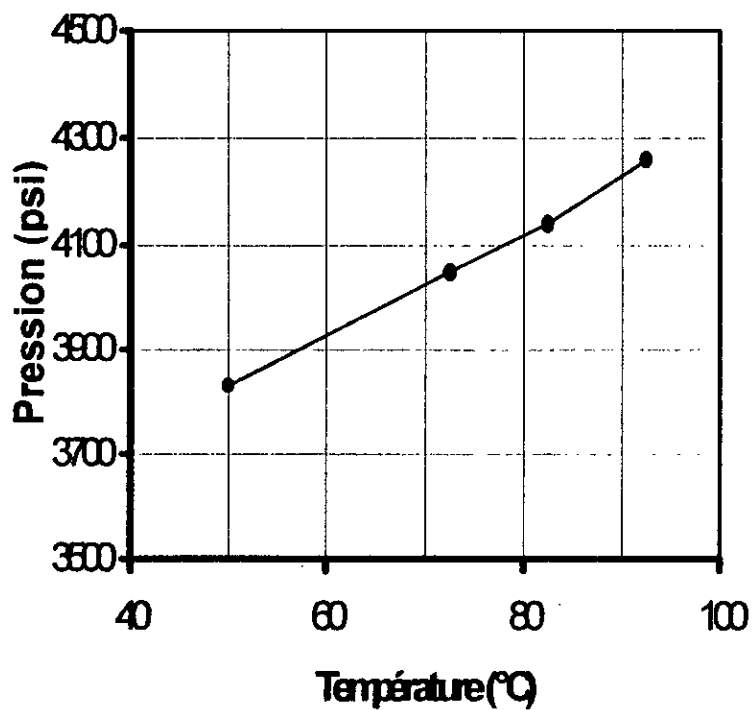


Figure 3.10 - Segment de courbe de bulle obtenu

D'après les figures, on remarque que les différentes courbes pression-volume présentent bien un point de cassure qui correspond au point de bulle déterminé visuellement par le système optique ; cependant, on constate que plus la température augmente plus la cassure est moins importante ce qui confirme le fait qu'en se rapprochant plus du point critique, le changement d'état est de moins en moins visible.

En ce qui concerne la courbe de bulle, on remarque que la courbe obtenue est similaire à une droite, cela est peut être dû à l'étroitesse du domaine de température étudiée (50 °C – 92.5°C).

### 3.2.5 Etude de la variation de la masse volumique de l'huile recombinaée en fonction de la pression à température constante

Pour la température T=92.5 °C on a procédé à une mesure de la densité de l'huile étudiée en utilisant un pycnomètre selon le protocole suivant :

- Tout d'abord on mesure la masse du pycnomètre vide ;
- Ensuite, on fait transférer un certain volume de l'huile étudiée de la cellule PVT au pycnomètre tout en gardant la température et la pression constantes par utilisation de la pompe ;
- On mesure ensuite la masse de pycnomètre plein ;
- Connaissant le volume de l'huile transférée, on peut déduire la masse volumique de celle-ci correspondante à la température et à la pression étudiées en appliquant la relation suivante :

$$\rho = (\text{masse de pycnomètre plein} - \text{masse de pycnomètre vide}) / \text{volume transféré.}$$

- Enfin, et à partir de la masse volumique mesurée, on peut déduire la valeur de celle-ci correspondante aux autres valeurs de pressions étudiée sachant que l'étude P-V est réalisée avec une même masse d'huile et ceci en appliquant la relation suivante :

$$\rho_i = \frac{m}{V_i} = \frac{\rho^* V^*}{V_i} \quad (3.1)$$

telle que :

$\rho_i$  : masse volumique correspondante à T= 92.5 °C et à la pression  $P_i$ ,

$V_i$  : volume d'huile présente dans la cellule à T=92.5 °C et à la pression  $P_i$ ,

$\rho^*$  : masse volumique mesurée expérimentalement à T=92.5°C et à la pression  $P^*$  par exemple,

$V^*$  : volume d'huile présente dans la cellule à T=92.5 °C et à la pression  $P^*$ .

On obtient ainsi les résultats suivants :

Pression (psi)	Volume (cc)	$\rho$ (g/cc)
6000	27.46	0.7300
5500	27.78	0.7216
5000	28.18	0.7113
4900	28.28	0.7088
4500	28.65	0.6996
4260	28.99	0.6914

Tableau 3.7 : Valeurs de la masse volumique de l'huile recombinaée à différentes pressions pour T=92.5 °C

La figure (3.11) illustre graphiquement cette variation de la masse volumique en fonction de la pression

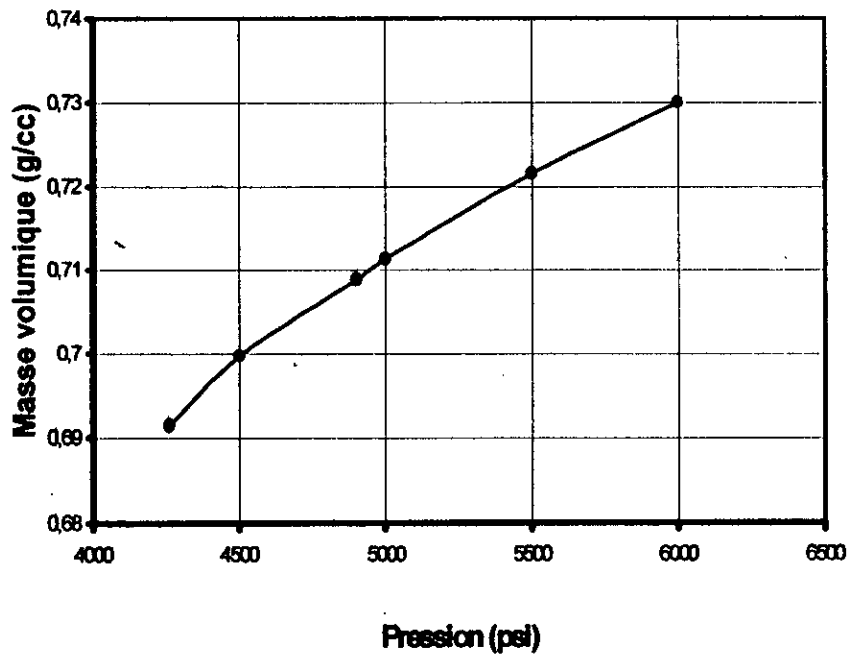


Figure 3.11 - Variation de la masse volumique en fonction de la pression à  $T=92.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

D'après le tableau (3.7) et le graphe (3.11), on constate que la variation de la masse volumique en fonction de la pression est très faible et ceci malgré une variation de la pression de presque 1740 psi soit environ 120 bars ce qui prouve la faible compressibilité des liquides.

### 3.3 Analyse CPG de l'huile recombinaée

#### 3.3.1 Introduction

Afin de déterminer la composition de l'huile recombinaée étudiée, nous avons procédé à son analyse par chromatographie en phase gazeuse CPG. Cette analyse a été d'abord effectuée sur le gaz séparateur ensuite sur le gaz flash et liquide flash issus du liquide séparateur de l'autre côté. La composition de l'huile recombinaée est ensuite calculée par une recombinaison mathématique des résultats des trois analyses obtenus. La procédure de recombinaison mathématique sera donnée ultérieurement.

#### 3.3.2 Conditions opératoires

L'analyse CPG a été effectuée sur un chromatographe modèle CHROMPACK CP 9001. Cet appareil comporte les éléments suivant :

- Une colonne capillaire de 50 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre interne.
- Une phase stationnaire CP-Sil 5 (100 % méthylsiloxane complètement apolaire).
- Un injecteur on-column. (voir annexe B)
- Un détecteur à ionisation de flamme (FID). (Voir annexe B).
- Une enceinte thermostatée.

Ces éléments seront présentés avec plus de détails en annexe.

L'analyse CPG est effectuée sous les conditions opératoires suivantes :

- La température de four est maintenue égale à 35 °C pendant 5 minutes, puis elle est augmentée de 6 °C par minute jusqu'à une température de 305 °C, ensuite cette température est maintenue pour une durée de 100 minutes.
- La température de détecteur est de 320 °C.
- La température de l'injecteur est maintenue égale à 35 °C pendant 0,1 minutes, puis elle est augmentée de 20 °C par seconde jusqu'à une température de 340 °C, ensuite cette température est maintenue pour une durée de 75 minutes.

#### 3.3.3 Résultats de l'analyse CPG

Les tableaux (3.8) et (3.9) donnent les résultats de l'analyse CPG obtenu pour les trois fluides analysés :

Constituants	% molaire
N <sub>2</sub>	0.55
CO <sub>2</sub>	0.50
C1	72.08
C2	14.67
C3	7.32
iC4	0.60
nC4	1.82
iC5	0.46
nC5	0.65
C6	0.72
C7+	0.63
<b>Total</b>	<b>100%</b>

Tableau 3.8 : Composition molaire du gaz séparateur

Constituants	Gaz flash (% molaire)	Liquide flash (% massique)	Constituants	Gaz flash (% molaire)	Liquide flash (% massique)
N <sub>2</sub>	0.15	-	C10	-	6.42
CO <sub>2</sub>	0.40	-	C11	-	4.52
C1	30.57	-	C12	-	3.93
C2	21.50	0.06	C13	-	4.45
C3	23.28	0.47	C14	-	4.61
iC4	2.90	0.23	C15	-	4.60
nC4	10.62	1.27	C16	-	2.71
iC5	2.99	0.99	C17	-	2.39
nC5	3.97	1.93	C18	-	2.11
C6	2.53	6.91	C19	-	1.55
C7	1.09	8.01	C20+	-	29.37
C8	-	6.90	<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
C9	-	6.57			

Tableau 3.9 : Résultats de l'analyse CPG du gaz flash et du liquide flash

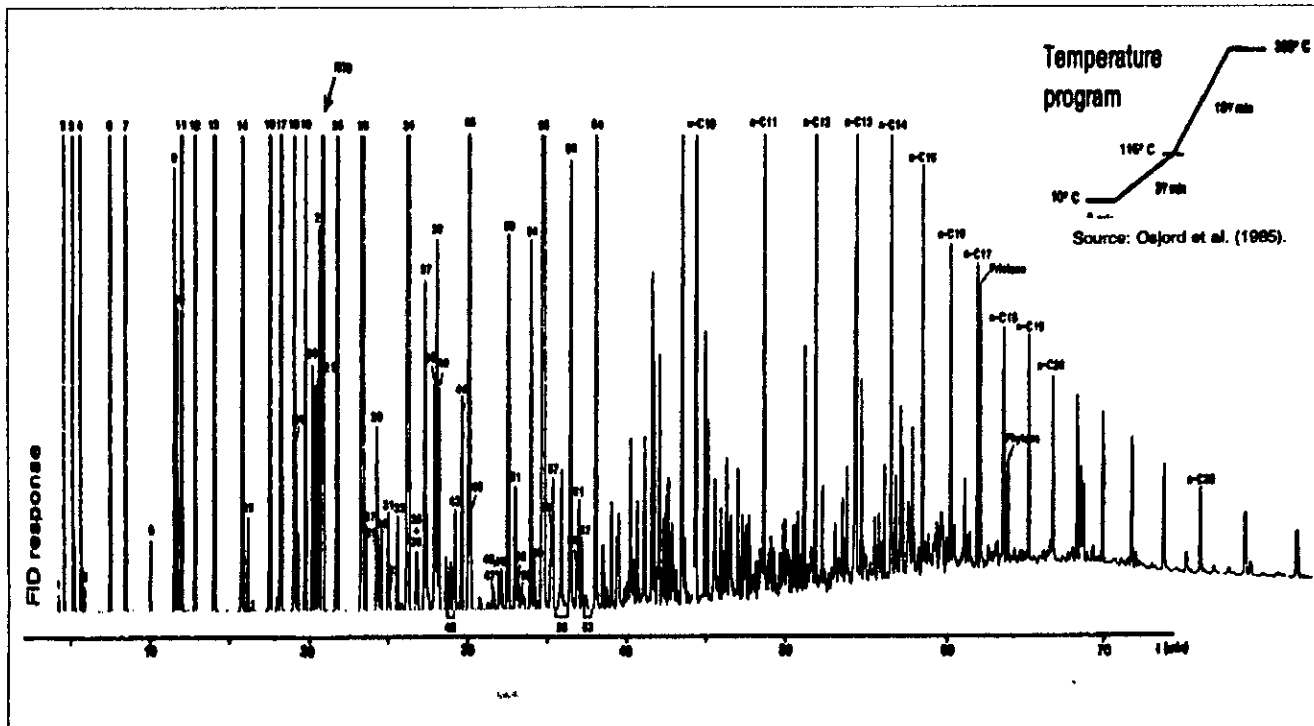


Figure 3.12 - Chromatogramme d'un échantillon de gaz à condensat [14].

La figure (3.12) illustre un chromatogramme issu de l'analyse CPG d'un échantillon de gaz à condensat que nous donnons à titre d'exemple.

Nous pouvons résumer la technique de détermination de la composition des différents composés à partir de la CPG comme suit :

- Chaque composé est identifié à partir de chromatogramme par son temps de rétention ;
- Le pourcentage massique d'un composé *i* est donné par le rapport de la surface du pic correspondant à ce composé sur la surface totale de tous les pics présents sur le chromatogramme. Ceci est valable pour les composés suivants : N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5 et nC5.



- A partir de C6 et plus, chaque groupe de pics présent entre deux pics correspondant à deux n-alcanes successifs est considéré comme un seul composé. On considère que ce groupe de pics représente tous les composés ayant le même nombre d'atomes de carbone (paraffiniques, naphéniques ou aromatiques), et la fraction représentant la surface de chaque groupe de pics par rapport à la surface totale des pics représente le pourcentage massique de ce pseudo-composé à même nombre d'atome de carbone.

### 3.3.4 Détermination de la composition de l'huile recombinaison

Comme nous l'avons déjà cité, la composition de l'huile recombinaison est calculée par recombinaison mathématique des résultats d'analyse CPG des trois fluides cités auparavant.

On peut résumer cette procédure de recombinaison de la façon suivante :

Supposons qu'une huile subit un flash pour donner deux phases liquide et vapeur selon la figure suivante :

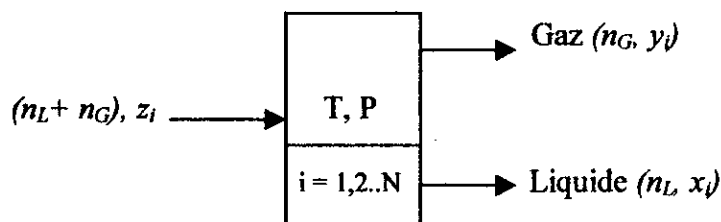


Figure 3.13 – Représentation schématique d'une opération de séparation en deux phases

Soit :

$z_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la charge,

$y_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase gazeuse après séparation,

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide après séparation,

$n_G$  : nombre total de moles dans la phase gazeuse,

$n_L$  : nombre total de moles dans la phase liquide.

$M_i$  : masse molaire de constituant  $i$ .

L'expression suivante exprime le bilan massique de l'opération de séparation :

$$(n_L + n_G)z_i = n_L x_i + n_G y_i \quad (3.2)$$

Ceci implique que :

$$z_i = \frac{n_L x_i + n_G y_i}{n_L + n_G} = \frac{x_i + (n_G / n_L) y_i}{1 + (n_G / n_L)} \quad (3.3)$$

Supposons maintenant qu'un volume  $V$  de l'huile libère un volume  $V_G$  de gaz et une masse  $m_L$  de liquide, on aura donc :

$n_G = \text{volume de gaz} / \text{volume molaire de gaz} = V_G / V_{mol}$ .

$n_L = \text{masse de liquide} / \text{masse molaire de liquide} = m_L / M_L = \rho_L V_L / M_L$ .

D'où

$$\frac{n_G}{n_L} = \frac{V_G M_L}{V_{mol} \rho_L V_L} \quad (3.4)$$

Le rapport  $V_G/V_L$  représente le GOR défini précédemment, on aura donc :

$$\frac{n_G}{n_L} = \frac{GOR \cdot M_L}{V_{mol} \cdot \rho_L} = \frac{GOR \cdot \sum_{i=1}^N x_i M_i}{V_{mol} \cdot \rho_L} \quad (3.5)$$

L'équation qui exprime la fraction  $z_i$  en fonction de  $x_i$  et  $y_i$  prend enfin la forme :

$$z_i = \frac{x_i + y_i \left( \frac{GOR \cdot \sum x_i M_i}{V_{mol} \cdot \rho_L} \right)}{1 + \left( \frac{GOR \cdot \sum x_i M_i}{V_{mol} \cdot \rho_L} \right)} \quad (3.6)$$

Par application de la relation (3.6), la composition de l'huile recombinaison est calculée en deux étapes :

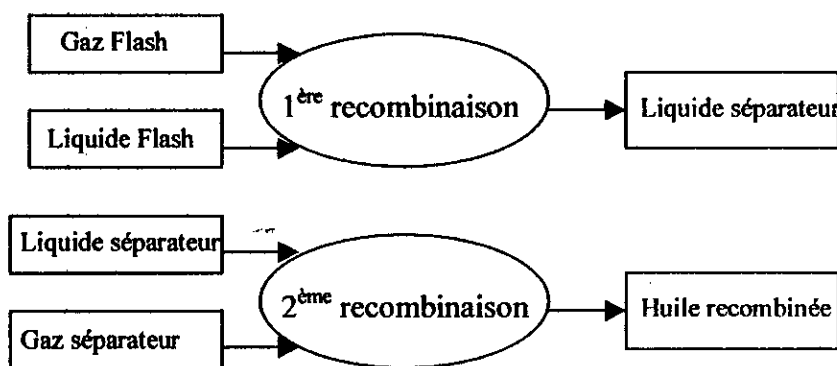


Figure 3.14 – Schéma représentatif de la recombinaison en deux étapes

• 1<sup>ère</sup> recombinaison : liquide flash - gaz flash

Le but de cette recombinaison est la détermination de la composition de liquide séparateur à partir de celle du gaz flash et du liquide flash.

Les résultats de cette recombinaison sont donnés dans le tableau (3.10) :

Constituants	% molaire	Constituants	% molaire
N <sub>2</sub>	0.08	C10	3.77
CO <sub>2</sub>	0.18	C11	2.70
C1	12.70	C12	2.03
C2	10.30	C13	2.38
C3	11.17	C14	2.05
iC4	1.57	C15	1.66
nC4	6.25	C16	0.99
iC5	2.41	C17	0.86
nC5	4.09	C18	0.70
C6	8.21	C19	0.53
C7	7.60	C20+	7.04
C8	5.80	<b>Total</b>	<b>100%</b>
C9	4.93		

Tableau 3.10 : Composition molaire de liquide séparateur.

• 2<sup>ème</sup> recombinaison : Gaz séparateur - Liquide séparateur.

La recombinaison de la composition du liquide séparateur et du gaz séparateur nous permet d'avoir la composition de l'huile recombinaison ou l'huile de fond utilisé dans notre étude.

On donne le tableau (3.11) la composition molaire de l'huile recombinaison ainsi obtenue :

Constituants	% molaire	Constituants	% molaire
N <sub>2</sub>	0.39	C10	1.40
CO <sub>2</sub>	0.39	C11	1.00
C1	52.13	C12	0.75
C2	13.00	C13	0.88
C3	8.22	C14	0.76
IC4	0.86	C15	0.62
nC4	3.07	C16	0.37
IC5	1.02	C17	0.32
nC5	1.66	C18	0.26
C6	3.17	C19	0.20
C7	2.94	C20+	2.61
C8	2.15		
C9	1.83	<b>Total</b>	<b>100%</b>

Tableau 3.11 : Composition molaire de l'huile recombinaison.

**Remarques :**

- Les gaz issus de la séparation sont considérés comme des gaz parfaits, en conséquence, leurs volumes molaires est pris égale à 22,4 litres/mole.
- Les masses molaires des pseudo-composés utilisés dans les calculs de la composition sont celles données par Katz et firoozabadi (1978).
- Pour la fraction C20+, la densité et la viscosité sont déterminées expérimentalement après l'obtention de cette fraction par une distillation TBP à la température de 338 °C. Ces deux propriétés sont ensuite utilisées pour déterminer la masse molaire de cette fraction à partir d'abaques appropriés.

# **PARTIE NUMERIQUE**

## 4. Partie numérique

### 4.1 Introduction

La mise en œuvre des procédés, dans le domaine de génie chimique et de l'industrie pétrolière en générale, nécessite le dimensionnement des équipements, la simulation des procédés ainsi que leur optimisation.

Ces opérations reposent sur la connaissance des caractéristiques physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges.

La plupart de ces propriétés peuvent être fournies par l'expérience, cependant, les manipulations sont souvent longues, coûteuses et complexes, c'est pourquoi on a souvent recours à d'autres méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques telles que les corrélations empiriques ou encore les équations d'état. Ces approches appelées méthodes numériques ont connu un développement considérable avec l'introduction de l'outil informatique, ce qui a permis l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes qui permettent une prédiction précise de ces propriétés.

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué ces méthodes numériques pour le calcul des propriétés thermodynamiques et physiques de l'huile recombinaée dont la mesure expérimentale a été effectuée auparavant à savoir les pressions de bulle et la masse volumique. A cet effet, un logiciel de simulation portant le nom de PVTsim a été utilisé.

Ce logiciel comporte plusieurs programmes prédictifs qui permettent de simuler le comportement PVT des mélanges de gaz et de pétroles, de générer leurs courbes de phase enveloppe ainsi que de calculer leurs propriétés physiques à différentes pressions et températures (densité, viscosité, tension superficielle, conductivité thermique, vitesse de son...). Pour effectuer ces calculs, le logiciel utilise différentes équations d'état, corrélations et algorithmes proposés par plusieurs chercheurs.

Pour exécuter ces calculs, le logiciel PVTsim nécessite les données suivantes : la température et/ou la pression, et la composition de mélange à étudier jusqu'au moins la fraction  $C_{7+}$ .

### 4.2 Méthode de caractérisation, règle de mélange et corrélations utilisées par le PVTsim

L'application des équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques et physiques de pétroles bruts et des fractions pétrolières nécessite la définition d'une règle de mélange, d'une méthode de caractérisation et d'un algorithme permettant le calcul de la propriété considérée.

- La règle de mélange utilisée par défaut est la règle de mélange conventionnelle. (voir chapitre 2).
- La méthode de caractérisation utilisée est celle de Pedersen, Thomassen et Fredenslund [14]. (voir chapitre 2).
- La composition de l'huile recombinaée utilisée dans les calculs est celle obtenue par analyse CPG.
- Dans le PVT sim, les composés :  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $iC_4$ ,  $nC_4$ ,  $iC_5$ ,  $nC_5$  et le  $C_6$  sont considérés comme des composés définis, le  $C_6$  est considéré comme un  $nC_6$  pur. Leurs  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$  sont pris de la littérature.
- Les propriétés physiques des fractions  $C_{7+}$  utilisées sont celles données par Katz et Firoozabadi [16], elles sont données dans le tableau suivant :

Groupe d'hydrocarbure	T <sub>cb</sub> moyenne (°C)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Masse molaire (g/mole)
C <sub>7</sub>	91.9	0.722	96
C <sub>8</sub>	116.7	0.745	107
C <sub>9</sub>	142.2	0.764	121
C <sub>10</sub>	165.8	0.778	134
C <sub>11</sub>	187.2	0.789	147
C <sub>12</sub>	208.3	0.800	161
C <sub>13</sub>	227.2	0.811	175
C <sub>14</sub>	246.4	0.822	190
C <sub>15</sub>	266	0.832	206
C <sub>16</sub>	283	0.839	222
C <sub>17</sub>	300	0.847	237
C <sub>18</sub>	313	0.852	251
C <sub>19</sub>	325	0.857	263
C <sub>20</sub>	338	0.862	275

Tableau 4.1 : Propriétés généralisées des fractions pétrolières C<sub>7+</sub>[16].

- T<sub>C</sub>, P<sub>C</sub> et ω des fractions C<sub>7+</sub> sont obtenus à partir de la masse molaire MW et de la masse volumique ρ par les corrélations empiriques suivantes :

$$T_C = c_1 \rho + c_2 \ln MW + c_3 MW + c_4 / MW \quad (4.1)$$

$$\ln P_C = d_1 + d_2 \rho^{d_3} + d_3 / MW + d_4 / MW^2 \quad (4.2)$$

$$m = e_1 + e_2 MW + e_3 \rho + e_4 MW^2 \quad (4.3)$$

$$m = 0.480 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (4.4)$$

Indice \ Coefficient	1	2	3	4	5
c	1.63212 10 <sup>2</sup>	86.052	4.3475 10 <sup>-1</sup>	-1.8774 10 <sup>3</sup>	-
d	-1.3408 10 <sup>-1</sup>	2.5019	2.0846 10 <sup>2</sup>	-3.9872 10 <sup>3</sup>	1
e	7.4310 10 <sup>-1</sup>	4.8122 10 <sup>-3</sup>	9.6707 10 <sup>-3</sup>	-3.7184 10 <sup>-6</sup>	5

Tableau 4.2 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état SRK (Pedersen et coll.[14])

Indice \ Coefficient	1	2	3	4	5
c	7.3404 10	90.7356	6.1874 10 <sup>-1</sup>	-2.0593 10 <sup>3</sup>	-
d	7.2846 10 <sup>-2</sup>	2.1881	1.6391 10 <sup>2</sup>	-4.0434 10 <sup>3</sup>	1/3
e	3.7377 10 <sup>-1</sup>	5.4927 10 <sup>-3</sup>	1.1793 10 <sup>-2</sup>	-4.9305 10 <sup>-6</sup>	-

Tableau 4.3 : Valeurs des coefficients c, d et e pour l'équation d'état PR.

- La distribution PNA (en % molaire) des fractions  $C_{7+}$  est estimée par la méthode de Nes et Westerns [17]. Cette méthode exige la connaissance de l'indice de réfraction  $n$ , de la masse volumique  $\rho$  et de la masse molaire  $MW$  de chaque fraction.

$$v = 2.51(n - 1.4750) - \rho + 0.8510 \quad (4.5)$$

$$w = \rho - 0.850 - 1.11(n - 1.4750) \quad (4.6)$$

$$\%A = 430v + 3660/MW \quad \text{pour } v > 0 \quad (4.7)$$

$$\%A = 670v + 3660/MW \quad \text{pour } v < 0 \quad (4.8)$$

$$R = 820w + 10000/MW \quad \text{pour } w > 0 \quad (4.9)$$

$$R = 1440w + 10600/MW \quad \text{pour } w < 0 \quad (4.10)$$

$$\%N = R - \%A \quad (4.11)$$

$$\%P = 100 - R \quad (4.12)$$

L'indice de réfraction  $n$  de chaque fraction  $C_{7+}$  est calculé à partir de la masse volumique  $\rho$ , et de la température d'ébullition  $T_B$  en utilisant la corrélation de Riazi et Daubert [18] suivante :

$$n = \left[ \frac{1 + 2I}{1 - I} \right]^{0.5} \quad (4.13)$$

$I$  est un facteur de caractérisation qui est donné par la corrélation suivante :

$$I = 0.3773T_B^{-0.02269} \rho^{0.9182} \quad (4.14)$$

- Les coefficients d'interaction binaire sont considérés comme nuls dans le cas d'interactions d'hydrocarbures. Dans le cas des interactions d'hydrocarbures avec des non-hydrocarbures, les valeurs utilisées de ces coefficients sont celles données par Pedersen et coll. [14]. Les coefficients d'interactions binaires des fractions  $C_{7+}$ , avec les non-hydrocarbures sont égaux à ceux du  $C_6$ .

Pair de composé	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
N <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.12
H <sub>2</sub> S	0.00	0.12	0.00
C <sub>1</sub>	0.02	0.12	0.08
C <sub>2</sub>	0.06	0.15	0.07
C <sub>3</sub>	0.08	0.15	0.07
i-C <sub>4</sub>	0.08	0.15	0.06
n-C <sub>4</sub>	0.08	0.15	0.06
i-C <sub>5</sub>	0.08	0.15	0.06
n-C <sub>5</sub>	0.08	0.15	0.06
n-C <sub>6</sub>	0.08	0.15	0.05

Tableau 4.4 : Coefficients d'interaction binaire donnés par Pedersen et coll. [14].

- Le mélange caractérisé peut être constitué de plus de 80 composés et pseudo-composés alors que dans les opérations de simulation le PVT-Sim peut traiter un maximum de 60 composés, par conséquence, une réduction de nombre de composés est accomplie par une action de groupage.

Le PVT-Sim utilise par défaut un groupage basé sur la masse où chaque groupe de pseudo-composés contient la même masse, dont  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$  sont calculés comme une moyenne massique des valeurs de ces propriétés correspondantes aux fractions individuelles à même

nombre de carbone. Si le  $k^{ème}$  pseudo-composé contient les fractions à même nombre de carbone M jusqu'à L, ses  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$  sont obtenus par les relations :

$$T_{ck} = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i T_{ci}}{\sum_{i=M}^L z_i MW_i} \quad (4.15)$$

$$P_{ck} = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i P_{ci}}{\sum_{i=M}^L z_i MW_i} \quad (4.16)$$

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=M}^L z_i MW_i \omega_i}{\sum_{i=M}^L z_i MW_i} \quad (4.17)$$

Où  $z_i$  est la fraction molaire et  $MW_i$  et la masse molaire de la fraction a même nombre de carbone  $i$ .

Cette procédure assure que tous les segments d'hydrocarbures de la fraction  $C_{7+}$  auront la même importance.

### 4.3 Calcul de la pression de bulle

#### 4.3.1 Procédure de calcul

La procédure de calcul de la pression de bulle utilisée par le PVTsim est la suivante :

- La pression de saturation à la température spécifiée est initialement supposée égale à 600 atmosphères.
- Un estimé initial de la composition de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide au point de bulle est calculé à partir de la relation :

$$y_i = z_i \phi_i^l \quad (i = 1,2,3,\dots,N) \quad (4.18)$$

où  $z_i$  est la fraction molaire du composé  $i$  dans l'alimentation,  $\phi_i^l$  est le coefficient de fugacité du composé  $i$  à la température spécifiée et à la pression considérée et  $N$  est le nombre de composés. En comparant l'équation (4.18) avec l'équation d'équilibre suivante :

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \quad (4.19)$$

nous pouvons voir que dans l'équation (4.18), la composition de la phase liquide est remplacée par la composition de l'alimentation, et que la phase vapeur est supposée être un gaz idéal (les coefficients de fugacité  $\phi_i^v$  sont supposés égale à 1).

- Cette dernière supposition est abandonnée à l'itération suivante où les coefficients de fugacité de la phase vapeur sont calculés à partir des équations d'état par la relation (2.18).
- Une nouvelle estimation de la composition de la phase vapeur est calculée à partir de l'équation (4.19) avec une forme légèrement réarrangée :

$$y_i = z_i \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (i = 1,2,3,\dots,N) \quad (4.20)$$

- Ce calcul alterné des coefficients de fugacité de la phase vapeur à partir de l'équation (2.18) et de la composition à partir de l'équation (4.20) est continué jusqu'à la convergence.
- Il est ensuite vérifié que la somme des fractions molaires de la phase vapeur est égale à 1. Si cette somme est inférieure à 1 la valeur de la pression est diminuée.



- En utilisant la nouvelle pression de saturation, le processus itératif est à nouveau exécuté et une nouvelle composition de la phase vapeur est déterminée.
- La pression de saturation (de bulle) sera localisée quand la somme des fractions molaires de la phase vapeur sera égale à 1.

### 4.3.2 Résultats du calcul

En utilisant la procédure précédente, nous avons calculé la pression de bulle de l'huile HBNS#8 correspondante aux quatre températures étudiées expérimentalement et ceci par l'application des trois équations d'état SRK, PR et PR-Peneloux. Les résultats ainsi obtenus ainsi que l'écart par rapport aux valeurs expérimentales sont donnés dans le tableau (4.5) :

Température (°C)	EXP (bar)	SRK (bar)	Ecart (%)	SRK-P (bar)	Ecart (%)	PR (bar)	Ecart (%)
92,5	293,79	267,14	-9,1	267,14	-9,1	256,41	-12,7
82,5	285,52	259,52	-9,1	259,52	-9,1	246,49	-13,7
72,5	279,31	251,14	-10,1	251,14	-10,1	235,94	-15,5
50	264,14	229,36	-13,2	229,36	-13,2	209,89	-20,5
<b>Ecart moyen</b>			<b>-10,4</b>		<b>-10,4</b>		<b>-15,6</b>

Tableau 4.5 : Comparaison des pressions de bulle mesurées et calculées de l'huile étudiée.

La figures (4.1) illustre les résultats expérimentaux et numériques obtenus :

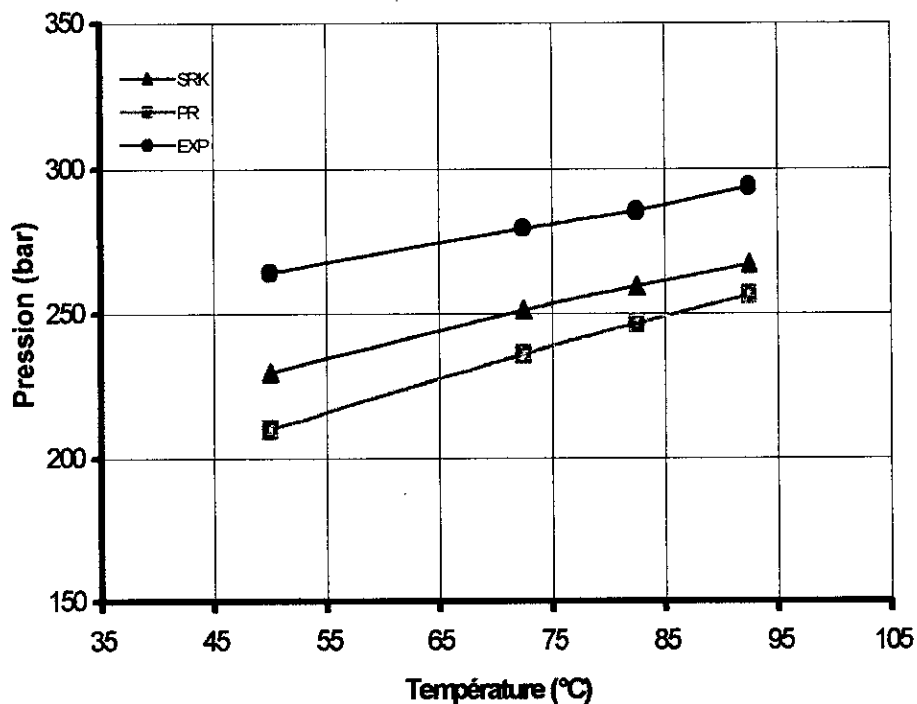


Figure 4.1 – Segment de courbe de bulle mesuré et calculé

A partir de tableau (4.5), nous constatons que les équations SRK et SRK-Peneloux donnent un résultat meilleur que celui apporté par l'équation PR avec un écart moyen de  $-10.4\%$  pour l'équation SRK contre  $-15.6\%$  pour l'équation PR.

Nous remarquons aussi que les résultats générés par les deux équations SRK et SRK-Peneloux sont complètement identiques, ce qui nous amène à conclure que la correction apportée par Peneloux à l'équation SRK n'influe pas sur la prédiction de celle-ci de la pression de bulle.

#### 4.4 Calcul de la masse volumique

##### 4.4.1 Procédure de calcul

Les masses volumiques à une certaine pression et température sont calculées à partir des équations d'état selon la procédure suivante :

- Connaissant la pression et la température, l'équation cubique :

$$Z^3 - (1+B-uB)Z^2 + (A+wB^2-uB-uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (1.46)$$

qui représente une forme générale des équations d'état est résolue et la valeur de  $Z$  correspondante à la phase liquide est déterminée.

- Le volume molaire est ensuite calculé par la relation suivante :

$$V = ZRT/P \quad (4.21)$$

- Enfin, la masse volumique est calculée par application de la relation suivante :

$$\rho = \frac{V}{M} \quad (4.22)$$

$M$  représente la masse molaire moyenne de l'huile recombinaée ( $M = \sum_i z_i M_i$ ).

##### 4.4.2 Résultats du calcul

Nous avons utilisé les trois équations SRK, PR et PR-Peneloux pour le calcul des masses volumiques de l'huile recombinaée HBNS#8 correspondantes à la température  $T=92.5\text{ °C}$  et aux six pressions étudiées expérimentalement. Les écarts obtenus par rapport aux valeurs expérimentales sont donnés dans le tableau (4.6) :

Pression (Bar)	SRK	SRK-P	PR
413,79	-28,4	-24,1	-22,9
379,31	-28,6	-24,3	-23,1
344,83	-28,6	-24,4	-23,1
337,93	-28,6	-24,4	-23,0
310,34	-28,6	-24,5	-23,0
293,79	-28,4	-24,3	-22,8
<b>Ecart moyen</b>	<b>-28,5</b>	<b>-24,3</b>	<b>-23,0</b>

Tableau 4.6 : Ecart en pour-cent pour le calcul des masses volumiques.

La figure (4.2) illustre la variation des masses volumiques mesurées et calculées en fonction de la pression à  $T = 92.5\text{ °C}$ .

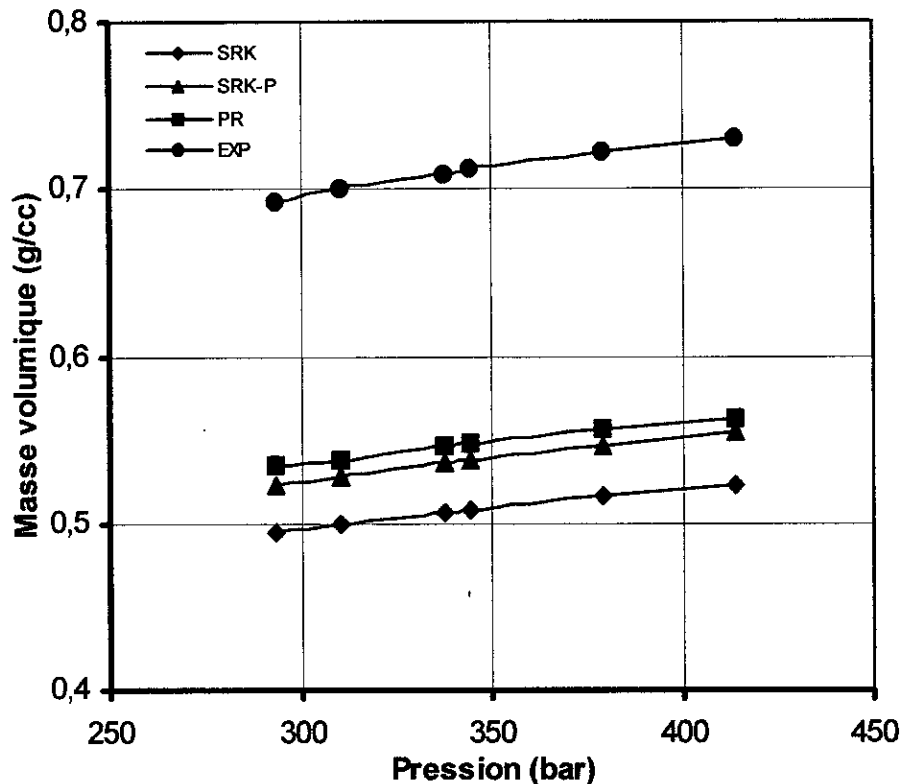


Figure 4.2 - Variation des masses volumiques mesurées et calculées en fonction de la pression à  $T = 92.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Nous constatons d'après le tableau (4.6) que les écarts moyens par rapport aux résultats expérimentaux varient entre 23 % pour l'équation PR à 28,5 % pour l'équation SRK.

Les meilleurs résultats sont ceux obtenus par l'équation PR, à savoir que cette équation fût développée pour la prédiction de la densité liquide. On remarque aussi que la correction apportée par Peneloux [7] à l'équation SRK a bien joué son rôle dans l'amélioration de la prédiction de la densité liquide. En effet, l'écart moyen est passé de 28,5 % pour l'équation SRK à 24,3 % pour l'équation SRK-Peneloux.

#### 4.5 Calcul de la courbe de phase enveloppe

Nous avons utilisé le logiciel PVTsim pour simuler la courbe de phase enveloppe de l'huile recombinée à étudier. La construction de cette courbe est réalisée par l'application de la procédure présentée par Michelsen [15].

La courbe de phase enveloppe générée est représentée dans la figure (4.3) :

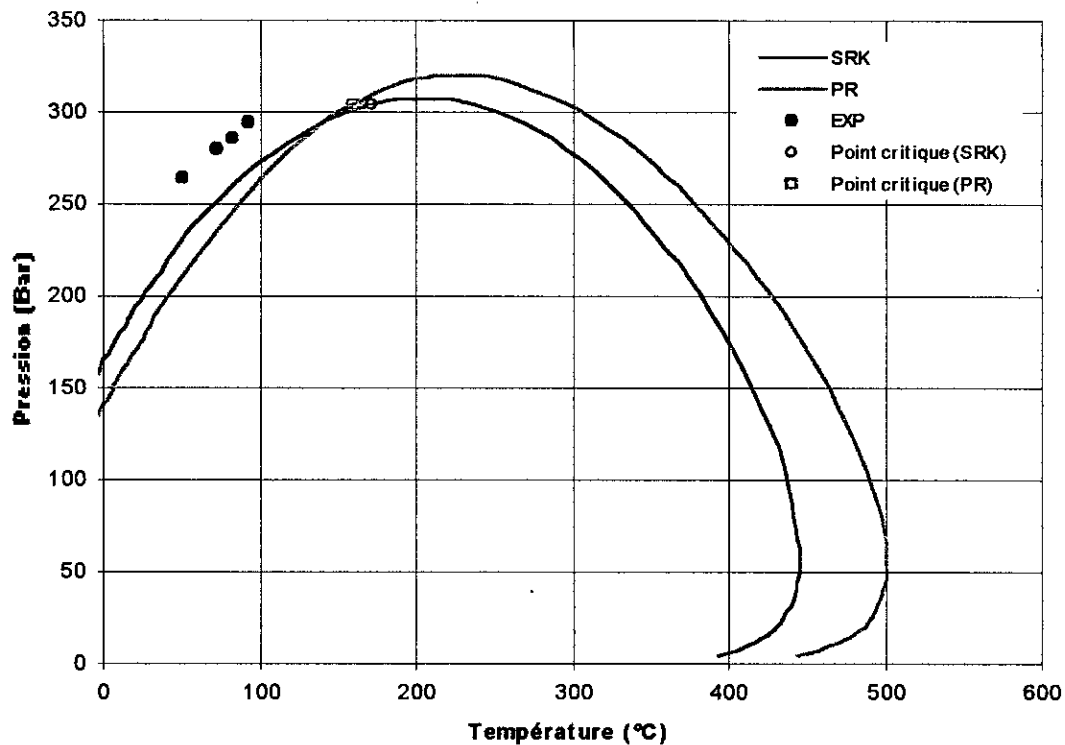


Figure 4.3 – Courbes de phase enveloppe obtenues par les équations d'état SRK et PR.

La procédure de calcul de la courbe de phase enveloppe prévoit un point critique de coordonnées  $T_C = 171,6 \text{ °C}$  et  $P_C = 304,15 \text{ bar}$  pour l'équation SRK et de  $T_C = 159,29 \text{ °C}$  et  $P_C = 304,67 \text{ bar}$  pour l'équation PR.

A noter que les courbes de phase enveloppe obtenues pour les deux équations SRK et SRK-Peneloux sont identiques.

#### 4.6 Interprétation et discussion des résultats

Les écarts enregistrés par l'application des équations d'état au calcul de la pression de bulle et de la densité liquide par rapport aux résultats expérimentaux sont relativement élevés, ils varient entre 10 à 15 % pour la pression de bulle et entre 23 à 28 % pour la densité liquide.

Vu les nombreux paramètres et étapes intervenants dans l'application de ces équations au calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges et des fluides pétroliers en particulier, il paraît évident de ne pas attribuer ces écarts aux équations d'état seulement, mais aussi aux données utilisées (composition molaire, coefficients d'interaction binaire...), aux relations appliquées (corrélations empiriques, règle de mélange...) et aux procédures adoptées durant le processus de calcul (procédure de caractérisation).

A titre d'exemple, l'étude des paramètres intervenant directement dans une équation d'état à savoir : les températures critiques, les pressions critiques, les facteurs acentriques, les coefficients d'interaction binaire et la composition molaire permet d'émettre les critiques suivantes :

Pour les composés bien définis ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $iC_4$ ,  $nC_4$ ,  $iC_5$ ,  $nC_5$  et le  $nC_6$ ), des données précises de  $T_C$ ,  $P_C$  et de  $\omega$  sont disponibles. Cependant, pour les fractions  $C_{7+}$ , ces propriétés sont habituellement déterminées par des corrélations empiriques, et sachant que chaque fraction  $C_{7+}$  est constituée de plusieurs composés qui ont chacun leurs propres  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$ , il n'est donc pas évident que ces corrélations représenteront le meilleur choix possible des propriétés de ces mélanges.

Les coefficients d'interactions binaires  $k_{ij}$  sont introduits pour prendre en compte les effets des forces polaires dans les interactions entre deux composés. Habituellement, les  $k_{ij}$  correspondants aux interactions hydrocarbure-hydrocarbure sont considérés égaux à zéro ou au moins proche de zéro. A l'origine, les équations d'état ne furent pas destinées aux composés se déviant énormément de la sphéricité telles les composés lourds des fluides pétroliers, la seule voie possible de compenser la non-sphéricité de ces composés pourrait être l'introduction de coefficients différents de zéro pour les interactions comportantes un hydrocarbure lourd [14].

Les analyses de la composition des fluides pétroliers sont le plus souvent données en unités massiques. La conversion de ces résultats en une composition molaire requiert la connaissance de la masse molaire de chaque composé et fraction à même nombre d'atome de carbone. L'incertitude dans la détermination expérimentale de la masse molaire des fractions lourdes est de l'ordre de 5% à 10% (Pedersen et coll. [14]). Les déviations d'une telle ampleur peuvent influencer considérablement sur la prédiction des différentes propriétés par les équations d'état.

En conclusion, nous pouvons constater que chacun de ces paramètres admet un domaine d'incertitude qu'il faut prendre en considération lors de l'utilisation des équations d'état.

En ce qui concerne les autres paramètres (règles de mélange, procédures de caractérisation), et vu les multiples approches proposées (voir chapitre 2), il serait préférable de les étudier séparément afin de déterminer leur influence sur la prédiction des différentes propriétés par les équations d'état et de les comparer, ce qui va permettre de choisir l'approche la plus adéquate et la plus adaptée au type du fluide à étudier et au calcul à effectuer.

### Remarque

Le logiciel PVTsim incorpore un module de calcul qui permet de minimiser l'écart entre les résultats obtenus par les équations d'état et ceux déterminés expérimentalement. L'approche utilisée consiste à ajuster les paramètres  $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$  des fractions lourdes et/ou les coefficients d'interactions binaires entre le méthane et les composés lourds ainsi que la masse molaire de la fraction  $C_{20+}$  de telle façon à se rapprocher le maximum possible des résultats expérimentaux qui doivent être fournis au logiciel. Le choix de cette procédure d'ajustement peut s'expliquer par l'incertitude qui entoure les valeurs de ces paramètres (voir paragraphe précédent)

A titre d'exemple, nous avons effectué une opération d'ajustement des paramètres de l'équation d'état SRK par l'utilisation de ce module de calcul, et ceci afin de reproduire les valeurs des pressions de bulle déterminées expérimentalement. Cette opération a concerné les paramètres  $T_C, P_C, \omega$  des fractions  $C_{8+}$  ainsi que la masse molaire de la fraction  $C_{20+}$ . Les pourcentages d'ajustement des paramètres  $T_C, P_C, \omega$  des fractions  $C_{8+}$  par rapport à leurs valeurs initiales sont donnés dans les tableaux (4.7), l'ajustement de la masse molaire de la fraction  $C_{20+}$  a été de 5%.

Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau (4.9).

Composé	% d'ajustement de $P_c$	% d'ajustement de $T_c$	% d'ajustement de $\omega$
C8	20	1.292	0
C9	20	0.734	0
C10-C11	20	-0.598	0
C12-C13	20	-1.281	0
C14	20	-1.423	0
C15-C17	20	-2.884	0
C18-C21	20	-4.951	-0.291
C22-C26	20	-5.368	1.223
C27-C32	20	-5.497	2.872
C33-C42	20	-5.865	2.646
C43-C80	20	-6.52	-2.153

Tableau 4.7 : Pourcentage d'ajustement des paramètres  $T_c, P_c$  et  $\omega$  des fractions  $C_{8+}$

Température	SRK (bar)	Ecart (%)	SRK ajustée (bar)	Ecart (%)
92.5	267.14	-9.1	292.48	-0.5
82.5	259.52	-9.1	286.93	0.5
72.5	251.14	-10.1	280.53	0.4
50	229.36	-13.2	262.77	-0.5
<b>Ecart moyen (%)</b>		<b>-10.4</b>		<b>0.475</b>

Tableau 4.8 : Valeurs des pressions de bulle et écarts calculées avant et après ajustement.

Nous constatons d'après le tableau (4.8) que l'écart moyen par rapport aux valeurs expérimentales a passé de  $-10,4\%$  à  $0,475\%$  après l'ajustement de ces quatre paramètres, ce qui prouve le degré d'influence de ces paramètres dans une équation d'état d'une part, ainsi que l'efficacité de la procédure d'ajustement d'autre part.

### 4.7 Calcul des propriétés pseudo-critiques de l'huile HBNS#8 par les corrélations empiriques

L'étude des équilibres liquide-vapeur montre qu'un mélange d'hydrocarbures admet un point critique vrai, correspondant à l'impossibilité d'un changement de phase. Ce point critique C correspond à la jonction de la courbe de bulle et de rosée de mélange, représentées à la figure (4.4), au-dessus du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffiniques.

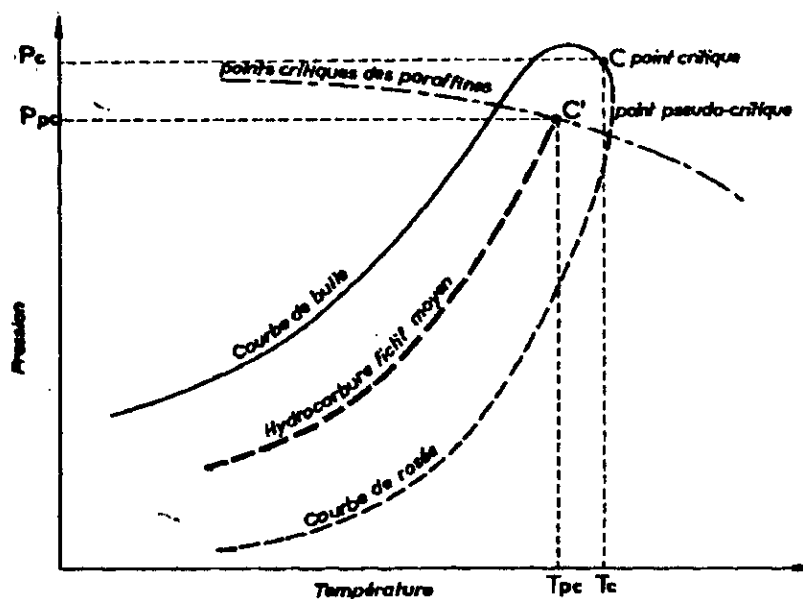


Figure 4.4 – Points critique et pseudo-critique d'un mélange [19].

Nous pouvons rechercher une équivalence entre une fraction complexe et un hydrocarbure pur fictif en considérant un hydrocarbure fictif ayant une courbe de tension de vapeur moyenne comprise entre la courbe de bulle et celle de rosée. Cet hydrocarbure aurait un point critique vrai C', situé sur le lieu précédent, que l'on appellera le point pseudo-critique de la fraction. Ses coordonnées pseudo-critiques  $T_{pc}$  et  $P_{pc}$  seront utilisées dans le calcul des conditions réduites  $T_r$  et  $P_r$ , ce qui permettra d'obtenir les corrélations exactes des propriétés physiques de la fraction dans un système réduit, au même titre que pour les hydrocarbures purs [19].

Nous allons calculer ces propriétés pseudo-critiques correspondantes à l'huile HBNS#8 par l'utilisation de trois corrélations différentes : corrélations de Lee-Kesler [20], relations de Winn [21,22] et corrélations de Riazi et Daubert [23]. Les expressions de ces corrélations sont données dans l'annexe C. Ces corrélations sont données en fonction de la densité et de la température d'ébullition :

- Nous avons pris comme valeur de la densité de l'huile HBNS#8 celle de l'huile stabilisée (huile de stockage).

- La température moyenne d'ébullition de notre huile est prise égale à la température « mean average » ou moyenne pondérée "T<sub>nav</sub>". Celle-ci est déterminée à partir de la connaissance de la courbe de distillation A.S.T.M ou T.B.P par une méthode empirique faisant intervenir la pente et le point 50 % de la courbe de distillation. Les figures (4.5) et (4.6) [19] illustrent les abaques utilisés pour la détermination de la T<sub>nav</sub>, la première s'applique aux pétroles bruts définis par leurs courbes de distillation T.B.P, alors que la deuxième à partir de la courbe de distillation A.S.T.M et s'adresse spécialement aux fractions pétrolières

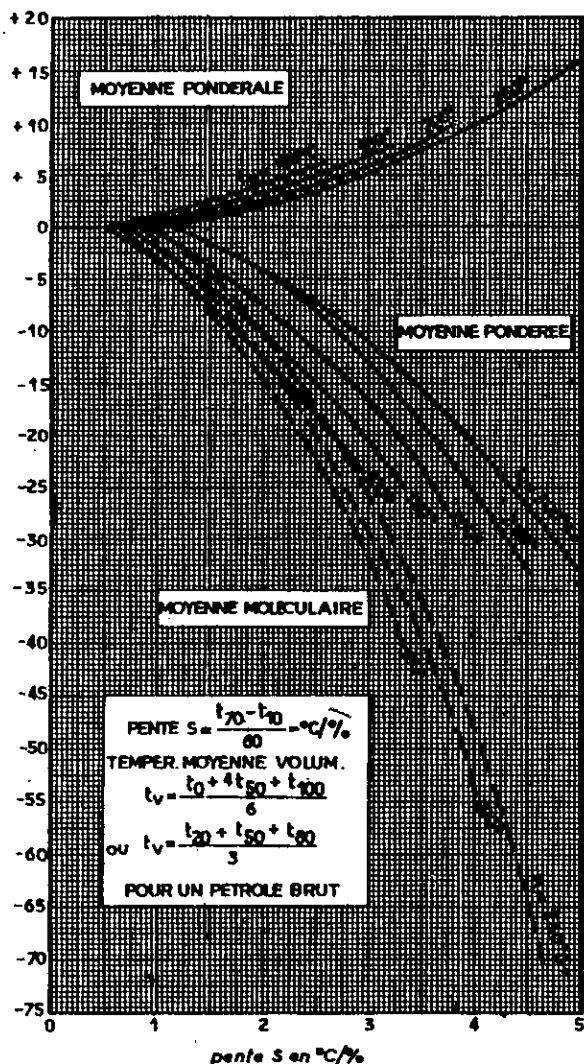


Figure 4.5 – Détermination des températures moyennes d'ébullitions à partir de la TBP

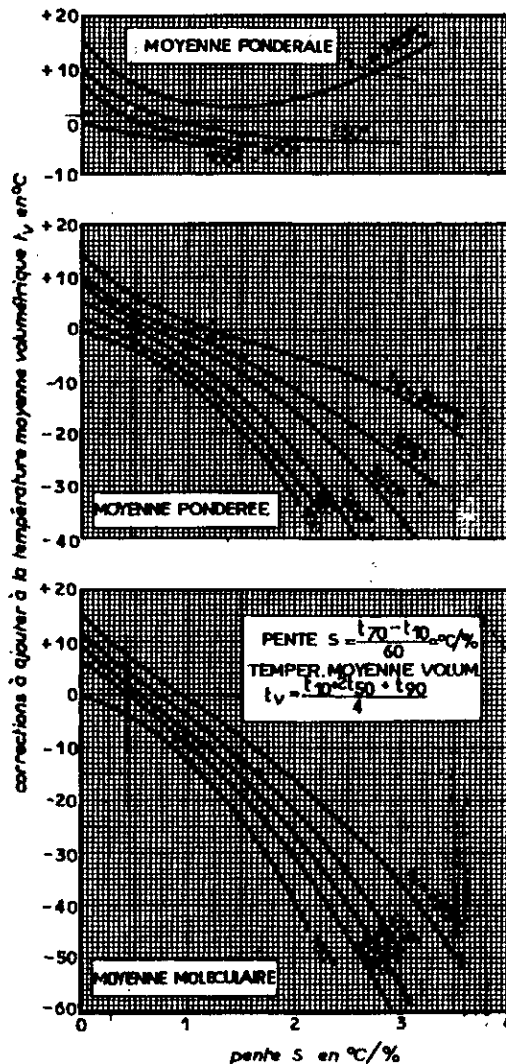


Figure 4.6 – Détermination des températures moyennes d'ébullitions à partir de l'ASTM

Pour notre cas, s'agissant d'un pétrole brut, la détermination de la T<sub>mav</sub> de notre huile exige la connaissance de la courbe de distillation T.B.P. Or malheureusement, il nous a été impossible de réaliser cette distillation expérimentalement pour des raisons du temps et de moyen, en conséquence, la solution adoptée était la réalisation d'une distillation A.S.T.M de notre huile, puis la conversion de la courbe de distillation A.S.T.M obtenue en une courbe de distillation T.B.P par l'utilisation d'un abaque approprié.

**a- Distillation ASTM de l'huile HBNS#8**

La figure (4.7) présente l'appareillage qui comporte un ballon qui contient 100 cm<sup>3</sup> de produit que l'on chauffe et distille à une vitesse déterminée. Les vapeurs formées sont condensées dans un tube en cuivre baignant dans un mélange d'eau et de glace pilée, on peut utiliser une sonde réfrigératrice, puis elles sont recueillies dans une éprouvette graduée.

L'opérateur note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie de tube ; c'est le point initial de la distillation. Ensuite la température est notée et relevée régulièrement lorsque 5, 10, 20 ... 90% du produit sont distillés et recueillis dans l'éprouvette. En fin de distillation, il suffit de suivre la température qui passe par un maximum puis décroît par suite de l'altération thermique des dernières traces liquides. Le maximum de température est le point final de distillation.



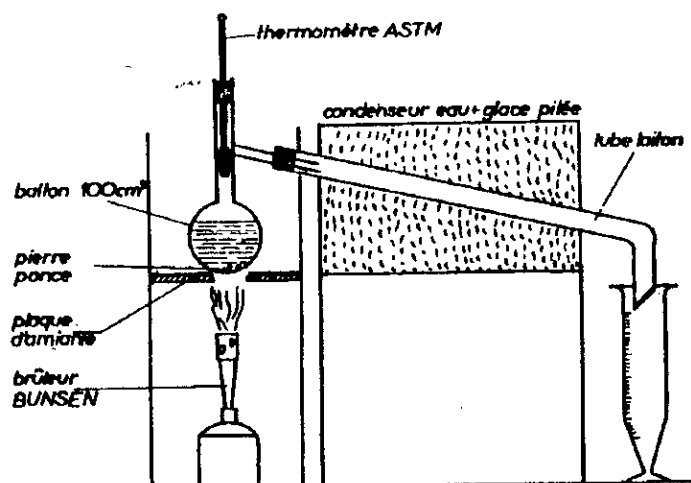


Figure 4.7 - Appareil de distillation A.S.T.M. [19]

Le tableau (4.9) donne les résultats de la distillation A.S.T.M de l'huile HBNS#8 :

% volumique distillé	Température (°C)
Point initial	37
10	104
20	142.5
30	187
40	230
50	278
60	331
70	353
80	363
90 = point final	372

Tableau 4.9 : Résultats de la distillation A.S.T.M de l'huile HBNS#8

#### b- Conversion de la A.S.T.M volumétrique en T.B.P volumétrique

La conversion de la courbe de distillation A.S.T.M en une courbe de distillation T.B.P s'effectue de la manière suivante : l'abaque (A) permet de déterminer le point 50 % de la TBP volumétrique à partir du point 50 % de l'ASTM volumétrique. L'abaque (B) estime la différence de température entre deux points consécutifs de la TBP à partir de la différence de température entre ces deux points sur la courbe ASTM.

*Exemple de calcul :*

Nous proposons de calculer le point 50 % et 80 % de la TBP volumétrique de l'huile HBNS#8.

- Calcul de point 50%

$$T_{50}(\text{ASTM}) = 532.4 \text{ } ^\circ\text{F}$$

De l'abaque (A), on trouve  $\Delta T_{50} = 22 \text{ } ^\circ\text{F}$ , d'où :

$$\begin{aligned} T_{50}(\text{TBP}) &= T_{50}(\text{ASTM}) + \Delta T_{50} \\ &= 532.4 + 22 = 554.4 \text{ } ^\circ\text{F}. \end{aligned}$$

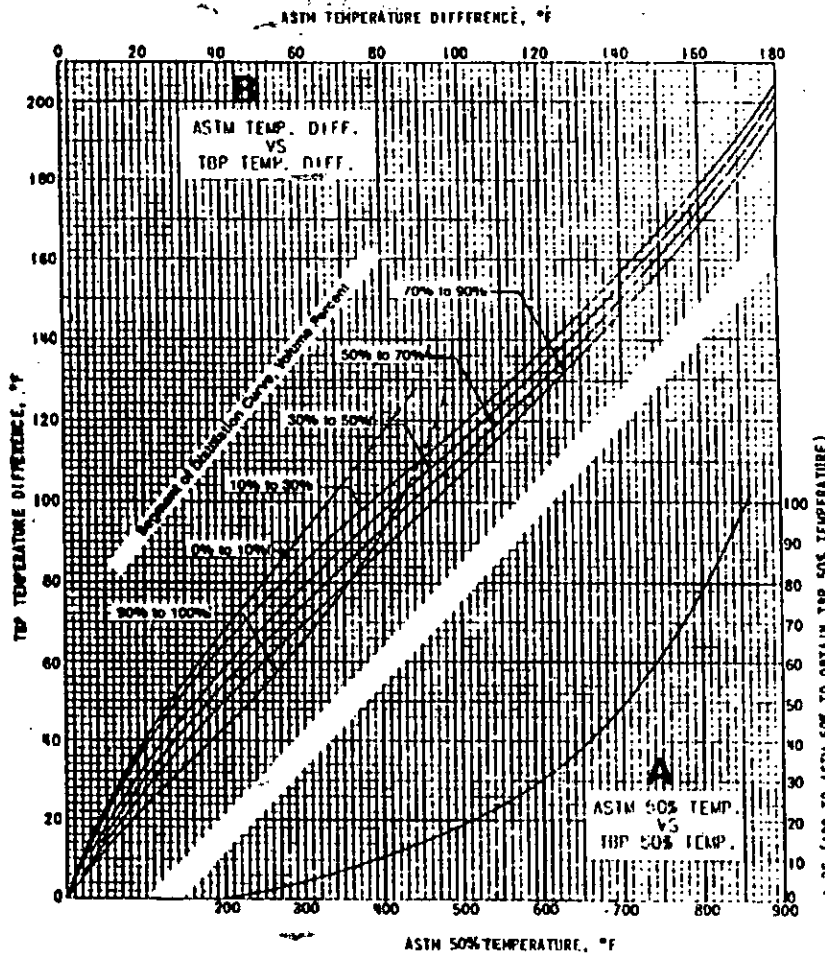


Figure 4.8 – Abaques de conversion de l'ASTM en TBP [24].

- Calcul de point 80 %

$$\Delta T_{50-80}(\text{ASTM}) = 153 \text{ °F}$$

De l'abaque (B), on trouve  $\Delta T_{50-80}(\text{TBP}) = 161 \text{ °F}$ , d'où :

$$\begin{aligned} T_{80}(\text{TBP}) &= T_{50}(\text{TBP}) + \Delta T_{50-80}(\text{TBP}) \\ &= 554.4 + 161 = 715.4 \text{ °F.} \end{aligned}$$

Les résultats de cette conversion sont donnés dans le tableau (4.10) :

% volumique distillé	ASTM (°C)	TBP(°C)
Point initial	37	37
10	104	104
20	142.5	142.5
30	187	189.1
40	230	233.5
50	278	290.2
60	331	349.6
70	353	369.6
80	363	379.6
90 = point final	372	390.5

Tableau 4.10 : Résultats de la conversion de l'ASTM volumétrique en TBP volumétrique

### c- Détermination de la température $T_{mav}$

La détermination de la température moyenne pondérée à partir de l'abaque (4.5) passe d'abord par le calcul de la pente  $s$  et de la température volumétrique moyenne  $t_v$  :

$$s = \frac{t_{70} - t_{10}}{60} = \frac{369,104 - 104}{60} = 4,4 \text{ } ^\circ\text{C}/\%.$$

$$t_v = \frac{t_{20} + t_{50} + t_{80}}{3} = \frac{142,5 + 290,2 + 379,4}{3} = 270 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

La figure (4.5) fournit la correction à apporter à  $t_v$  pour obtenir la température moyenne pondérée  $T_{mav}$  :

$$T_{mav} = 270 - 27 = 243 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

### d- Calcul des propriétés pseudo-critiques de l'huile HBNS#8

Nous avons appliqué les trois corrélations : corrélations de Lee-Kesler [20], relations de Winn [21, 22] et corrélations de Riazi et Daubert [23] pour le calcul des propriétés pseudo-critiques de notre huile en prenant  $T_b = T_{mav} = 243 \text{ } ^\circ\text{C}$ , et  $SG = 0,807 \text{ g/cm}^3$ , les résultats ainsi obtenus sont donnés dans le tableau (4.11) :

Corrélation	Température critique ( $^\circ\text{C}$ )	Pression critique (bar)
Lee-Kesler	418,76	18,65
Riazi-Daubert	423,67	17,89
Winn	416,86	18,63

Tableau 4.11 : Résultats de calcul des propriétés pseudo-critiques par les trois corrélations

On constate d'après le tableau (4.11) que les valeurs obtenues par les trois corrélations sont proches les unes des autres, elles tournent autour de  $420 \text{ } ^\circ\text{C}$  pour la température pseudo-critique, et autour de 18 bar pour la pression pseudo-critique. Nous constatons cependant que ces valeurs sont très loin des températures et des pressions critiques obtenues par les équations d'état SRK et PR.

L'emploi de ces corrélations pour le calcul des propriétés pseudo-critiques de l'huile étudiée peut être critiqué du fait que ces corrélations sont destinées à l'utilisation avec des fractions pétrolières étroites et non avec une fraction aussi large qu'un pétrole brut, en plus, le fait d'employer des corrélations empiriques qui ne sont pas basées sur un fondement théorique peut expliquer la différence constatée avec les résultats obtenus par les équations d'état.

## Conclusion générale

Dans la première partie de notre travail, nous avons effectué une série d'expériences sur une huile de fond par l'utilisation d'un appareil d'étude de comportement pression-volume-température, nous avons ainsi pu déterminer quatre points de bulle ainsi que plusieurs valeurs de la masse volumique à des températures et de pressions différentes. L'étape suivante était la détermination de la composition de cette huile, celle-ci a été réalisée par une analyse CPG des trois fluides issus de la séparation de l'huile de fond au niveau du chantier et du laboratoire à savoir le gaz séparateur, le gaz flash et le liquide flash. La composition de l'huile de fond est ensuite calculée par une recombinaison mathématique des résultats de ces trois analyses.

La seconde partie de cette étude a consisté à utiliser des méthodes numériques pour l'estimation des propriétés thermodynamiques et physiques déterminées expérimentalement. En effet, trois équations d'état ont été utilisées à savoir l'équation Soave-Redlich-Kwong, l'équation Peng-Robinson et l'équation SRK-Peneloux. Par comparaison aux résultats expérimentaux, nous avons constaté que l'équation SRK estime le mieux la pression de bulle, quant à la masse volumique, il est constaté que l'équation PR génère l'écart moyen le plus faible. Enfin, et afin d'améliorer l'accord entre les résultats expérimentaux et numériques obtenus, une approche consistant à ajuster les paramètres intervenants dans une équation d'état a été utilisée.

Le domaine de l'étude des équations d'état et de leurs applications reste un domaine vaste. La réalisation d'autres études expérimentales sur des fluides pétroliers va contribuer dans la création d'une banque de données qui sera sûrement la base de développement de plusieurs approches visant à améliorer la performance de ces équations à prédire les différentes propriétés physiques et thermodynamiques de ces mélanges complexes.

## Bibliographie

1. **Corriou, J. P.**, Thermodynamique Chimique, Définitions et Relations Fondamentales. Techniques de l'Ingénieur, Volume J1, Numéro J 1025. (1984).
2. **Edmister, W. C. et Lee B. I.**, Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol. 1. 2<sup>ème</sup> édition. Gulf Publishing Compny. Houston. Texas. (1984).
3. **Van Der Waals**, Thèse de Doctorat, LEIDEN (1873).
4. **Schmidt, G. et Wenzel, H.**, Chem. Eng. Sci. 35. 1503 (1980).
5. **Redlich, O. et Kwong J.N.S.**, Chem. Rev., 44.233 (1949).
6. **Soave, G.**, Chem. Eng. Sci., 27 . 1197 (1972).
7. **Peneloux, A., Rauzy, E. et Frèze, R.**, A Consistent Correlation for Redlich-Kwong-Soave Volumes, Fluid Phase Equilibria, 8, 1982 pp. 7-23.
8. **Peng, D. Y. et Robinson D. B.**, A New Two Constant Equation of State, Ind. Eng. Fundum., No.1, 59-64 (1976).
9. **Twu, C. H. et Cunningham J. R.**, Fluid Phase Equilibria, 49-59, 105 (1995).
10. **Twu, C. H. et Cunningham J. R.**, Fluid Phase Equilibria, 61-69, 105 (1995).
11. **Panagiotopoulos, A. Z. et Reid R. C.**, Equations of State Theories ans Application. ACS Symposium Series 300, 571, American Chemical Society, Washington DC, (1986).
12. **Huron, M. J., Vidal, J.**, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria, 3 (1979) 255-271.
13. **Edmister, W. C., et Lee B. I.**, Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Gulf Publishing Compny. Houston. Texas. (1988).
14. **Pedersen, K. S., Fredenslund, A. et Thomassen, P.**, Proprieties of Oils and Natural Gases. Gulf Publishing Compny. Houston. Texas. 1989.
15. **Michelsen, M. L.**, Calculation of phase enveloppe and critical points for multicomponent mixtures. Fluid Phase Equilibria, 4 (1980) 1-10.
16. **Katz, D. K. et Firoozabadi, A.**, Predicting Phase Behaviour of Condensate/Crude-Oil System Using Methane Interaction Coefficients. Journal of Petroleum Technology, novembre (1978).
17. **Westerns, H. A. et NES, K.**, Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier, New York, (1951).

18. **Riazi, M. R. et Daubert, T. E.**, Prediction of the composition of petroleum fractions, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 19, 1980b, pp. 289-294.
19. **Wuithier, P.**, *Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique*, Tome 1. Edition Technip, Paris (1972).
20. **Kesler, M. G. et Lee, B. I.**, Improve Prediction of Enthalpy of fractions, *Hydrocarbon Processing*, 55, 1976, pp. 153-158.
21. **Winn, F. W.**, Physical Proprieties by Nomogram, *Pet. Refiner*, 36, 1957, pp. 157-159.
22. **Sim, W. J. et Daubert, T. E.**, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, pp. 386-393. 1980.
23. **Riazi, M. R. et Daubert, T. E.**, Simplify Property Predictions, *Hydrocarbon Processing*, 59, 1980a, pp. 115-116.
24. **Albane, S. A et Kies, F. K.**, contribution à l'étude des équations d'état et application aux fractions pétrolières. *Projet de Fin d'Etude*, Dept Génie Chimique, E.N.P. (1997).
25. **Boufadene, K. et Bouguerra, L.**, Application des équations d'état pour l'étude des équilibres de phase des pétroles bruts algériens. *Projet de Fin d'Etude*, Dept Génie Chimique, E.N.P. (1996).
26. **Chitour, C. E.**, *Thermodynamique des fluides réels*. Edition O.P.U. 1998.
27. **Chabani, M. et Reggabi, A.**, Modification des équations d'état pour une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques des pétroles bruts. *Projet de Fin d'Etude*, Dept Génie Chimique, E.N.P. (1998).
28. **Sator, S.**, *Elaboration d'Equation d'Etat et Application à l'Etude des Pétroles Bruts Algériens*. *Thèse de Magistère*, Dept Génie Chimique, E.N.P. (1997).

# ANNEXE

## Annexe A

- Liste des pièces de la cellule PVT (figure 3.4)

REF. NO.	PART NO.	QTY	DESCRIPTION	MATERIAL
1	621355	4	#355 O-Ring	Viton
2	001002	4	Back Up Ring-Window	CF Teflon
3	580826	24	3/4" NF Hex Nut	GR8 Plated
4	001004	24	Window Stud	15-5 PH
5	001115	2	Outer Back Up Ring	CF Teflon
6	621222	2	#222 O-Ring	Viton
7	123007	2	Inner Back Up Ring	CFT
8	001008	1	Glass Tube	Pyrex
9	001009	2	Glass Window	
10	001010	2	Copper Window Shim	Annealed Cu
11	001011	2	Window Cover Plate	15-5 PH
12	001012	1	Isolation Piston Top Cap	316 S.S.
13	001013	2	Piston Back Up Ring	CFT
14	621214	1	#214 O-Ring	Viton
15	001015	1	Piston Base Cap	316 S.S.
16	001016	1	Isolation Piston Wear Ring	CFT
17	001017	1	Cell Body	15-5 PH
18	516239	16	5/8"NF x 1-1/2 Cap Screw	
19	001019	2	Cap Clamp Ring	15-5 PH
20	621228	2	#228 O Ring	Viton
21	001021	1	Top End Cap	316 S.S.
22	001022	1	Bottom Cap	316 S.S.
23	517217	2	#6-32 x 1/2 Socket Capscrew	S.S.



• **Liste des pièces du système de mesure de déplacement (figure 3.5)**

Ref. No.	Stk Code	Qty	Description	Material
01	147017	4	Base Levelling Screws	Brass
02	264002	1	Base Plate	Mild Steel
03	264003	1	Camera Mounting Bracket	Aluminum
04	264004	1	Lamp Adapter Bracket	Aluminum
05	264043	1	Camera Mount	Aluminum
06	264015	1	Video Mounting Pin	Mild Steel
07	519908	2	10-32 X 1 Skt Hd Capscrew	Alloy Steel
08	520108	1	1/4NC x 1/2 Skt Hd Capscrew	Alloy Steel
09	521009	5	1/4 NC X 2.5 Skt Hd Capscrew	Alloy Steel
10	521517	8	5/16 NC X 1 Skt Hd Capscrew	Stainless Steel
11	610396	1	Video Camcorder – PAL	Hitachi
12	610360	1	Measurement Camera	4915-2000
13	610429	1	Zoom Lens 80-200 mm; f/4.7-5.6	Pentax A
14	610362	1	Halogen Lamp	Sunnex
15	610363	1	Extension Tube	40 mm
16	610364	1	Extension Tube	20 mm
17	610365	1	Extension Tube	10 mm
18	610366	1	Adapter	Pentax K
19	650402	1	RK Square Beam	Aluminum
20	264027	21	T-Slot Nuts	MS – Ni Plated
21	521408	16	5/16NC X 3/4 Skt Hd Capscrew	Alloy Steel
22	650406	1	RK End Cap	Plastic
	600002	1	Allen Wrench Set - Imperial	Steel
	600014	1	Allen Wrench Set - Metric	Steel
24	650410	4	Angle Brackets	Aluminum
25	700650	1	Slide assembly	
	264501	1	Electrical Enclosure	
	264502	1	Cable Extension Assy	
26	610444	1	Video Monitor	Sony PVM 14M 2U
27	610367	1	Halogen Bulb	
	709900	20 ft	Coaxial Cable	RG59/U
	717604	4	Coaxial Connector	75 OHMS
	717605	1	Connector Adapter-BNC	RCA Male
28	175009	4	Levelling Pad	Aluminum
29	264042	1	Lens Mount Clamp	Aluminum
	264017	1	CCD Spacer Plate	Aluminum
	264019	2	Encoder Spacer	Aluminum

## Annexe B

### Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, dont les applications – qui remontent au début des années 40 – ont concerné le contrôle des fractions légères des raffineries de pétrole. Son développement qui n'a cessé depuis, est dû à son extrême sensibilité, à sa polyvalence, permise par les nombreuses phases stationnaires commerciales, et la rapidité de mise au point des analyses nouvelles. Les possibilités d'automatisation de cette technique augmentent encore son intérêt.

La séparation sur la colonne se faisant sur des composés qui doivent être à l'état gazeux, l'analyse des composés liquides et solides impose de pouvoir les porter à l'état de vapeur par chauffage. C'est sans doute la principale contrainte qu'il faut savoir apprécier avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et suffisamment volatils. Généralement les phases stationnaires correspondent à des liquides et plus rarement à des solides.

Les applications sont très nombreuses dans les domaines des analyses pétrochimiques, pharmaceutiques, de l'environnement, des arômes ...

Un appareil de CPG correspond schématiquement à la réunion de différents modules spécialisés : l'injecteur, la colonne et le détecteur, réunis dans un bâti unique (figure B.1). La phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz, appelé gaz vecteur. Les débits, contrôlés avec précision permettent une grande répétabilité des temps de rétention.

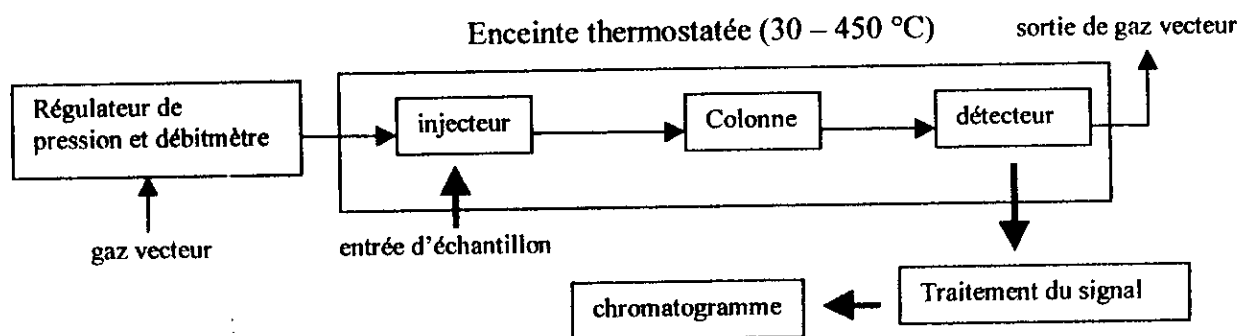


figure B.1 - schéma fonctionnel d'une installation de CPG

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de colonne. Celle-ci se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même, de 1 à 100 m de longueur suivant les cas et renferme la phase stationnaire. La colonne est placée dans une enceinte à température réglable. La phase gazeuse en sortie de colonne passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre.

#### L'injecteur « on column »

Outre son rôle de servir de porte d'entrée pour l'échantillon, l'injecteur a pour fonction de le vaporiser, et de l'entraîner en tête de colonne, mélangé au gaz vecteur. Cette phase de l'analyse est capitale pour la qualité de la séparation. Les caractéristiques des injecteurs, ainsi que les modes d'injection, diffèrent suivant les types de colonnes auxquels ils sont réunis.

Le procédé d'injection à froid dans la colonne « on column » consiste à injecter lentement l'échantillon, directement à l'intérieur de la colonne capillaire, sa vaporisation se faisant après

dépôt. L'usage d'une microséringue spéciale est nécessaire. L'aiguille (acier ou silice), dont le diamètre est de l'ordre de 0.15 mm, pénètre à l'intérieur de la colonne refroidie vers 40 °C, avant de reprendre sa température normale. Ce procédé, utile pour les composés fragiles mais difficile à maîtriser sans injecteur automatique, est réputé pour ne pas provoquer de discrimination entre les composés de volatilités différentes.

### **Les colonnes capillaires**

Ces colonnes sont préparées à partir de « silice fondue » très pure, issue de la combustion dans une atmosphère d'oxygène de SiH<sub>4</sub> (ou SiCl<sub>4</sub>). Le diamètre du tube varie de 0.1 à 0.35 mm et la longueur de 15 à 100 m. Elles sont revêtues extérieurement de polyimide, polymère mécaniquement et chimiquement protecteur ( $T_{max}=370^{\circ}C$ ), ou d'un film d'aluminium. Elles sont enroulées sur un support métallique léger de forme circulaire. La paroi interne de silice subit divers traitements qui dépendent de la technique de fixation de la phase stationnaire.

Pour ces colonnes, la phase stationnaire recouvre la paroi interne. Son épaisseur contrôlée peut varier de 0.05 à 5 µm. Il peut s'agir d'un simple dépôt ou de la réticulation d'un polymère à la surface de silice, ou encore d'un greffage d'un composé par des liaisons covalentes.

### **Le détecteur à ionisation de flamme (FID)**

Considéré comme pratiquement universel pour les composés organiques, c'est le détecteur par excellence de la CPG actuelle. Le courant gazeux issu de la colonne pénètre dans la flamme d'un petit brûleur alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. Ce détecteur détruit l'échantillon dont la combustion produit des ions et particules chargées, responsables du passage d'un très faible courant ionique entre deux électrodes (ddp de 100 à 300 V). L'extrémité de brûleur sert d'électrode de polarisation (masse). Une seconde électrode annulaire positive entourant la flamme recueille le courant ionique, extrêmement faible ( $10^{-12}$  A). Le signal est amplifié par un électromètre en une tension mesurable.

Pour les composés organiques, l'intensité de signal est sensible au débit massique de l'échantillon, sachant bien que la présence de certains hétéroéléments, tels les halogènes peut modifier notablement la réponse. L'air de pic reflète donc la masse du composé élue ( $dm/dt$  intégré entre les instants de début et de fin de pic dont la masse totale est  $m$ )

### **L'enceinte thermostatée**

Le chromatographe comporte une enceinte de volume suffisant et facile d'accès pour y installer la colonne et la porter à la température désirée (entre 40 et 450 °C stabilisée au 1/10 de degré). L'atmosphère de ce four, d'inertie thermique faible, est brasée en permanence par ventilation forcée. En adjoignant une canne cryogénique alimentée par N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> liquides, l'enceinte peut être régulée à basse température.

## Annexe C

### Corrélations pour le calcul de la température critique et de la pression critique des fractions pétrolières

- **Corrélation de Lee-Kesler [20]**

$$T_c = 341.7 + 811SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b + (0.4669 - 3.2623SG)10^5/T_b \quad (B.1)$$

$$\ln P_c = 8.3634 - 0.0566/SG - (0.24244 + 2.2898/SG + 0.11857/SG^2)10^{-3}T_b + (1.4685 + 3.648/SG + 0.47227/SG^2)10^{-7}T_b^2 - (0.42019 + 1.6977/SG^2)10^{-10}T_b^3. \quad (B.2)$$

$SG$  : Specific Gravity 60°F/60°F.<sup>2</sup>

$T_c, T_b$  en °R.

$P_c, P_b$  en psia.

- **Corrélation de Riazi et Daubert [23]**

$$T_c = 24.2787 T_b^{0.58848} SG^{0.3596} \quad (B.3)$$

$$P_c = 3.12281 10^9 T_b^{-2.3125} SG^{2.3201} \quad (B.4)$$

$SG$  : Specific Gravity 60°F/60°F.

$T_c, T_b$  en °R.

$P_c, P_b$  en psia.

- **Relations de Winn [21, 22]**

$$T_c = \exp[4.2009 T_b^{0.08615} SG^{0.04614}] / 1.8 \quad (B.5)$$

$$P_c = 6.1483 10^{12} T_b^{-2.3177} SG^{2.4853} \quad (B.6)$$

$T_c, T_b$  en K.

$P_c$  en Pa.

$SG$  : Specific Gravity 15°C/15°C.