

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie - Mécanique

1er

PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

S U J E T

Etude du Cycle MCR et de l'Influence
de la Composition sur les Performances
des Appareils du Circuit de Liquefaction

Proposé par :

O. KHEMIS

Etudié par :

AOUINA Yamina

Dirigé par :

O. KHEMIS

PROMOTION : Juin 1989

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : Génie - Mécanique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En Vue de l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat

S U J E T

Etude du Cycle MCR et de l'Influence
de la Composition sur les Performances
des Appareils du Circuit de Liquefaction

Proposé par :

O. KHEMIS

Etudié par :

AOUINA Yamina

Dirigé par :

O. KHEMIS

PROMOTION : Juin 1989

REMERCIEMENTS

Ce travail a été proposé et suivi par Monsieur KHEMIS, je le remercie en premier lieu, et lui témoigne toute ma reconnaissance pour son aide et sa disponibilité.

Je remercie vivement aussi le personnel du centre de calcul pour toute leur aide et leur soutien.

Présentation du sujet

Sujet :

Ce sujet consiste en l'élaboration d'un logiciel de calcul de l'équilibre de phase liquide-vapeur du MCR, pour le cycle de liquéfaction de gaz naturel de la zone industrielle d'Arzew, et l'étude de l'influence de la composition du mélange sur les performances des appareils (compresseurs, échangeurs de chaleur) constitutifs du circuit.

Summary :

This thesis provides a computer program to compute the MCR equilibrium of liquid and gas states, for the liquifaction cycle of the natural gas in the industrial complex of Arzew. It also gives informations about the influency of components over a special type of material (compressor, heat exchanger machines).

الموضوع:

يتمثل هذا المشروع في إعداد برنامج
لحساب الأتزان التطوري (سائل بخار
لمادة MCR من أجل دورة تمييع الغاز الطبيعي
للمنطقة الصناعية «أرزو» بالإضافة إلى
دراسة تأثير تركيب المزيج MCR على الخبائث
التحسينية للأجهزة المتكثرة للدمرة

SOMMAIRE :

Chapitre 1 : Introduction

- 1.1 Généralités .
- 1.2 Le gaz naturel en Algérie .
- 1.3 Historique du GNL (Gaz Naturel Liquéfié)
 - 1.3.1 Bases cryogènes .
 - 1.3.2 Premières méthodes de réfrigération .
 - 1.3.3 Premiers systèmes de réfrigération .
 - 1.3.4 Cycles de liquéfaction .
- 1.4 Présentation du sujet à étudier .
- 1.5 Présentation sommaire de l'usine de liquéfaction de gaz naturel d'Arzew .
- 1.6 Plan d'étude .

Chapitre 2 : Généralités sur les propriétés thermodynamiques des mélanges

- 2.1 Comportement réel des mélanges .
- 2.2 Généralités sur l'équilibre de phase liquide-vapeur .
- 2.3 Equation d'état de BWR à huit paramètres .
- 2.4 Equation de BWR à huit paramètres modifiés .
- 2.5 Fonctions thermodynamiques dérivées de l'équation de BWR .
 - 2.5.1 Fugacité et potentiel chimique .
 - 2.5.2 Enthalpie .
 - 2.5.3 Entropie .

Chapitre 3 : Préviation de l'équilibre de phase liquide-vapeur par l'équation de BWR à huit paramètres .

- 3.1 Calcul de la température de Bulle .
- 3.2 Calcul de la température de Rosée .
- 3.3 Calcul du falsh .
- 3.4 Comparaison des résultats obtenus avec certains points expérimentaux .
- 3.5 Conclusions .
- 3.6 Résultats de calcul du cycle MCR .
- 3.7 Influence de la composition du mélange sur les performances des appareils du cycle MCR .
- 3.8 Commentaires et conclusions .

Chapitre 4 : Conclusions générales

Notations

<p> A_0 , a B_0 , b C_0 , c a n F G H P R S T U L X Y Z l v r b δ </p>	<p> coefficients de l'équation de BWR. coefficients de l'équation de BWR. coefficients de l'équation de BWR. coefficients de l'équation de BWR. densité . fugacité . énergie libre . enthalpie . pression . constante de gaz parfait . entropie . température . fraction molaire globale vapeur . fraction molaire globale liquide . composition molaire liquide . composition molaire vapeur . Z composition molaire du mélange. symbole pour "liquide" . symbole pour "vapeur" . symbole pour "rosée" . symbole pour "bulle" . symbole pour "dérivée partielle". </p>
--	---

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Annexes :

A/ 1- Expressions analytiques de l'enthalpie et de l'entropie.

2- Développement de formule pour le calcul du flash.

B/ Tableaux des valeurs :

- coefficients de l'équation de BWR.

- coefficients des enthalpies et entropies de gaz parfaits.

- paramètres critiques.

C/ Programme FORTRAN.

Chapitre I

Introduction

1.1 Généralités :

La crise de l'énergie que traverse le monde actuellement a généré des effets considérables sur le commerce du gaz naturel liquéfié, en raison de l'intérêt qu'il présente comme source d'énergie de substitution, à l'abondance des réserves mondiales et des commodités de son exploitation, notamment son transport.

En effet au moment où l'on se trouve préoccupé de produire, au prix d'investissement considérables des sources d'énergie pouvant se substituer au pétrole, du fait des tensions qui y sont exercées par la frénésie de consommation, le gaspillage, et l'épuisement des réserves, le gaz naturel est sollicité partout où il existe, et les activités de sa liquéfaction prennent une part importante dans les bilans énergétiques dans les pays industrialisés.

Le gaz naturel liquide lorsqu'il est évaporé pour atteindre les conditions standards de pression et de température se dilate à 600 fois son volume. Ce rapport (de 600 à 1) représente la base de l'intérêt du GNL, car il permet son stockage et son transport en de très grandes quantités.

Actuellement des navires de haute mer d'une capacité de 125000 m³ sont en service.

Des chiffres ont montré que de grandes quantités de GNL en mesure d'être transportées dans un seul navire sont proportionnelles à la consommation de pays comme les U.S.A qui consomme annuellement 0.65 10E12 m³ standards environ.

1.2 Le Gaz naturel en Algérie :

Le sous-sol Algérien est particulièrement riche en hydrocarbures gazeux. Les travaux déjà réalisés ont révélé l'existence d'importantes accumulations de gaz naturel. Sur le plan des réserves récupérables ces accumulations peuvent être classées en quatre catégories selon le degré de précision des connaissances que l'on a sur leur étendue. (voir tableau 1. ref. 4)

1. Les réserves prouvées : reconnues avec certitude par sondage sur des surfaces bien delimitées.

2. Les réserves semi prouvées : reconnues par sondage sur des structures qui n'ont pas été delimitées d'une façon précise.

3. Les réserves probables : non reconnues par sondage mais pouvant exister avec un bon degré de probabilité dans des structures mises en évidence par des travaux géophysiques.

4. Les réserves possibles : non reconnues par sondage mais susceptibles d'être découvertes dans des régions reconnues géologiquement comme des zones gazeifères.

UNITE (109 m³)

* Réserves prouvées :	
Hassi-R'mel	2000
Région d'El Biod	375
Bassin d'Illizi	50
Région d'Ahnet ,Timmimoun.....	375

	2800
* Réserves semi prouvées :	800
* Réserves probables :	2900
* Réserves possibles :	600

* Réserves totales :	7100

TABEAU : 1

Les réserves algériennes de gaz naturel (Ref:4)

Ou le rôle décisif que pouvait jouer la mise en valeur rationnelle et systématique des réserves en hydrocarbures et notamment les hydrocarbures gazeux, l'Algérie a opté pour une politique d'exploitation basée sur deux fronts :

1- Sur le plan interne; il convenait de développer l'utilisation du gaz naturel comme source d'énergie pour la consommation industrielle et domestique, et comme matière première pour les industries de transformation .

2- Sur le plan externe; il convenait d'exporter les quantités de gaz qui ne pouvait raisonnablement être mobilisées sur le plan interne .

A cet effet, des actions importantes ont été engagées sur les plans interne et externe; les résultats de ces actions sont exposées ci-après :

A- L'utilisation et transformation du gaz naturel sur place.

A-1 L'installation d'un réseau de distribution de gaz naturel qui irrigue aujourd'hui les principales agglomérations et les centres industriels (près de 3000 Km de pipe-line ont été construits en quelques années) .

A-2 L'utilisation du gaz naturel comme matière première dans le complexe d'ammoniac et d'engrais azotés d'Arzew et la construction à Skikda d'un complexe pétrochimique basé sur l'utilisation de l'éthane extrait du gaz naturel .

A-3 L'extraction du GPL du gaz associé à la production de pétrole brute de Hassi-Messaoud, ainsi que la construction de transport et de séparation de ces GPL en vue de leur exportation .

B- L'exportation du gaz naturel Algérien .

L'Algérie joue un rôle prédominant dans le commerce international du gaz naturel, bien qu'elle ne soit ni le premier producteur ni le premier exportateur; en fait l'Algérie a été à l'avant garde de toutes les initiatives prises sur ce marché .

C'est en effet en Algérie que la première opération d'exportation de GNL a été lancée, grâce à sa réalisation de l'usine d'exploitation de gaz naturel d'Arzew, qui fut en 1964 la première usine mondiale de liquéfaction de gaz naturel .

Sur le marché international l'Algérie représente 29% des exportations mondiales de gaz contre 10% en 1983 (Voir tableau 2 Ref:4) .

1.3 Historique du GNL :

On ignore à quelle époque exactement on a conçu l'idée que le gaz naturel pouvait être liquéfié, mais on estime qu'on a commencé à y penser au début du dix-huitième siècle. Cependant, il reste évident que l'évolution et le développement de cette idée reste intimement liés à l'évolution des concepts relatifs à la liquéfaction de façon générale, notamment les bases cryogènes et les premières méthodes de réfrigération.

1.3.1 Les bases cryogènes :

Le mot "cryogène" émane de deux mots grecs: "cryos" qui signifie "froid" et "génios" qui signifie "ensemble de connaissances et aptitude créative".

La production et le stockage du GNL nécessite normalement des températures pouvant atteindre -260°F (-154.3°K). Dans un certain nombre d'étapes telle que l'extraction de l'azote, ou la séparation de l'Hélium, les températures sont de l'ordre de -320°F (-190°K) .

Le domaine de cryogénie s'étend de -100°F à -460°F ; le GNL est donc bien un liquide cryogène .

(Unités : 10^9 m^3)

Acheteur / Pays	1983	1984	1985	1986	1987
GNL	14.6	12.2	12.2	11.85	13.4
Gaz de France / France	7.6	8.0	7.5	7.6	9.27
Distrigaz / Belgique	1.5	1.5	2.5	3.0	2.73
Enagas / Espagne	1.5	1.5	1.5	1.25	1.40
Panhandle / USA	2.6	-	-	-	-
Distrigas / USA	1.2	1.2	0.7	-	-
Gaz	2.2	6.7	9.2	9.58	10.06
steg / Tunisie	-	0.1	0.2	0.3	0.96
Snam / Italie	2.2	6.6	9.0	9.28	9.10
Total	16.8	18.9	21.4	21.43	23.46

Tableau 2 : Exportation de gaz naturel Algérien.
(ref. 4)

1.3.2 Les premières méthodes de réfrigération :

L'honneur de la première réfrigération d'un gaz revient à MONGE et CLOUET (1790). Ils condensèrent de l'acide sulfureux en le faisant passer dans un tube de verre refroidit par un mélange de sel et de glace .

Un second gaz fut liquéfié à la même époque 1799 . GUYTON DE MORVEAU liquéfia de l'amoniac. Il refroidit le gaz comprimé à la température d'un mélange de glace et de chlorure de calcium .

En 1801, DALTON a déclaré : "Il existe très peu de doutes quant à la possibilité de réduire tout fluide élastique (gaz) quel que soit leur genre, en liquide et nous ne devrions pas désespérer d'y parvenir par de basses températures et de hautes pressions exercées sur des gaz purs .

Beaucoup de travaux ont par la suite été accomplis dans ce sens. On aboutit ainsi au concept de "gaz permanent", lorsque BERTHELOT comprima l'oxygène à 780 atm., sans parvenir à sa liquéfaction; de même que NATTERER qui, comprima l'oxygène et l'azote à 2790 atm., sans pour autant obtenir sa liquéfaction.

D'autres gaz permanents ont été identifiés, tels que l'hélium, le néon, l'argon et le méthane .

En 1824, à la lumière des expériences de ses prédécesseurs et des siennes propres, FARADAY a pratiquement abouti à la notion de l'état critique d'un gaz. Il conclut en effet, qu'à une certaine température, il est peu probable qu'une augmentation quelconque de pression, même une augmentation importante convertisse le gaz en liquide. Et c'est vingt années plus tard que Andrew, définit le point critique.

1.2.3 Premiers systèmes de réfrigération :

En 1834 THILORIER produisit de la glace sèche (CO_2 solide) et découvrit qu'un mélange solide dans de l'éther était un réfrigérant très efficace (-78°C) .

Il développa une machine à réfrigérer, utilisant de l'éther comme réfrigérant . Elle fonctionna selon le cycle de la figure 1.1.

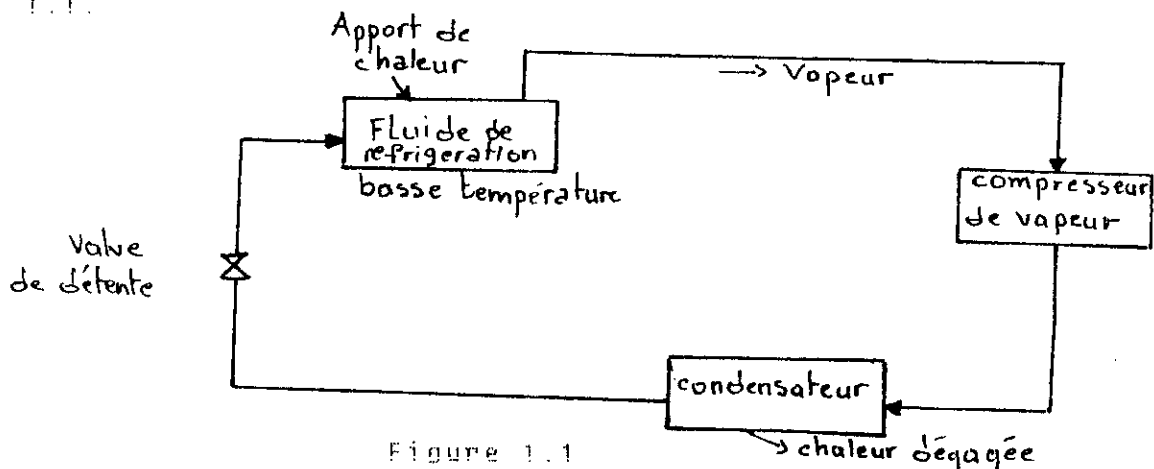


Figure 1.1

Comme le réfrigérant était coûteux, il fallait un système à circuit fermé. C'est essentiellement le même cycle que celui des machines à réfrigérer développée par LINDE, et de nos jours celui des réfrigérateurs à fréon.

1.3.4 Cycles de liquéfaction du gaz naturel :

On découvre de nombreux cycles susceptibles de produire du GNL. Les plus importants, cités dans l'ordre de leurs développements sont :

1. Linde simple (Refroidissement régénératif Joule-Thomson).
2. Linde haute pression.
3. Linde avec réfrigération à l'ammoniac.
4. Linde avec réfrigération à l'ammoniac et à haute pression.
5. Heyland (moteur à détente chaude).
6. Cascade : éthane-méthane.
7. Cascade : ammoniac-éthylène-méthane.
8. Cascade incorporée à réfrigérant mixte.

L'étude ultérieure portera sur un cycle de liquéfaction de gaz naturel de l'usine de GNL d'Arzew, qui utilise un cycle à cascade avec réfrigérant mixte (8-ème cycle) et dont le principe est le suivant :

On utilise une série de gaz liquides à des points d'ébullition de plus en plus bas. Chaque gaz est comprimé à une haute pression et condensé à la température obtenue par évaporation à une basse pression du liquide avec le point d'ébullition suivant le plus élevé.

Le fluide en ébullition le plus élevé celui qui peut être condensé à la température de l'eau de refroidissement. Ainsi on peut atteindre une température toujours plus basse avec un seul circuit de réfrigérant pur.

1.4 Présentation du sujet :

Le sujet que nous allons traiter ultérieurement consiste en l'élaboration d'un logiciel de calcul de l'équilibre de phase liquide-vapeur d'un mélange d'hydrocarbures, par application d'une équation d'état susceptible d'approcher de façon précise le comportement du mélange considéré aux différents états thermodynamiques liquide, liquide-vapeur, et vapeur.

Notre équation d'état sera celle de BWR à huit paramètres, laquelle selon certains travaux serait adéquate aux applications d'hydrocarbures.

Le modèle thermodynamique que nous allons considérer est le MCR (mélange composé de réfrigérants) qui représente le système de réfrigération pour la liquéfaction du gaz naturel de l'unité d'exploitation d'Arzew.

En outre le programme de calcul appliqué à ce mélange aux différents points du cycle nous permettra d'étudier l'évolution du procédé de réfrigération, ainsi que les performances des appareils qui constituent le circuit notamment les compresseurs et les échangeurs de chaleur.

1.4 Présentation sommaire de l'usine de liquéfaction de gaz naturel d'Arzew :

1.4.1 Fonctions de l'usine:

L'usine a pour objet de liquéfier le gaz naturel provenant du gisement de Hassi-R'mel. Le GNL produit est stocké dans des réservoirs, puis exporté vers des pays d'Europe dans des bateaux méthaniers construits à cet effet.

L'usine est irriguée à Arzew et alimentée par le gazoduc Hassi R'mel-Arzew.

Le gaz naturel arrivant dans l'usine est un mélange complexe d'hydrocarbures de nature essentiellement paraffinique, d'azote de CO₂, d'hélium et de vapeur d'eau.

La liquéfaction du gaz naturel exige une épuration préalable qui a pour but d'en éliminer tous les corps susceptibles de former dans les différentes parties des installations des dépôts solides qui boucheraient les canalisations.

1.4.2 Description générale des installations :

Les installations de l'usine peuvent être réparties de la façon suivante:

- A/ L'usine proprement dite.
- B/ La centrale énergétique.
- C/ Les installations portuaires.

A/ L'usine proprement dite:

Elle comprend les sections suivantes:

- 1- Le traitement du gaz avant liquéfaction.
- 2- La liquéfaction.
- 3- La préparation des fluides frigorigènes.
- 4- LA production d'éthylène brut.
- 5- L'installation fuel-gaz.
- 6- Les utilités.
- 7- Le poste de chloration.
- 8- Le laboratoire de contrôle.

B/ La centrale énergétique:

Elle assure deux fonctions:

- 1- La production de vapeur.
- 2- La production de l'énergie électrique.

C/ Les installations portuaires:

Elles comprennent:

- 1- Un dépôt de trois réservoirs de gaz naturel liquéfié d'une capacité de 11000 m³ chacun et d'une excavation de 38000 m³.
- 2- Un appontement à deux postes d'accostage mesurant 30 mètres de large sur 90 mètres de long. Cet appontement sera lié à la terre par une passerelle de 250 mètres de longueur.

La section de liquéfaction:

Elle reçoit le gaz d'alimentation venant de l'unité de séparation ou il a été débarrassé des hydrocarbures lourds.

Pour la liquéfaction l'énergie est fournie par un réfrigérant à composants multiples (MCR) préalablement refroidi.

Les systèmes de liquéfaction et de réfrigération mixte sont deux systèmes séparés situés dans la zone nord-est de chaque train de production.

Le circuit MCR:

Il est composé des dispositifs suivants:

- deux ballons d'aspiration de MCR (108-F, 107-F)
- deux turbo-compresseurs (102-J, 103-J)
- deux échangeurs à eau de mer (110-C, 111-C)
- quatre échangeurs à propane (112-C, 113-C, 114-C, 115-C)
- un échangeur principal de réfrigérant mixte (116-C)
(Voir figure 2)

Description du procédé du cycle MCR:

Dans le premier ballon d'aspiration de réfrigérant mixte, a lieu la séparation du MCR vapeur. Les vapeurs de tête sont acheminées vers le compresseur premier étage 102-J ou elles sont comprimées à la pression de 12.3 bar et à la température de 73°C, qui sera réduite à 32.2°C après le passage du fluide dans le refroidisseur intermédiaire à eau de mer 110-C.

Dans le deuxième ballon d'aspiration 107-F, il y a de nouveau séparation MCR liquide-MCR-vapeur. La pression des vapeurs de tête est 11.8 bar, la température 32.2°C. Après sa compression dans le compresseur deuxième étage 103-J, le MCR a une pression de 44.7 bar et une température de 132°C.

Après son passage dans l'échangeur à eau de mer 111-C, la température est 32.2°C. Le MCR est ensuite détendu par une vanne de détente à 44.2 bar, et passera dans la ligne des 4 échangeurs de propane 112-C, 113-C, 114-C, 115-C.

A la sortie du quatrième échangeur 115-C, le fluide est acheminé vers le séparateur de réfrigérant mixte haute pression. Les vapeurs de tête vont dans l'échangeur de réfrigérant mixte/gaz de rejet 117-C. A la sortie de ce dernier, le MCR accuse une baisse de pression à son passage dans une vanne de régulation, et se mélange avec un courant de réinjection de composants de MCR. La nouvelle charge est aspirée par le séparateur 108-F et le cycle recommence.

1.6 Plan d'étude :

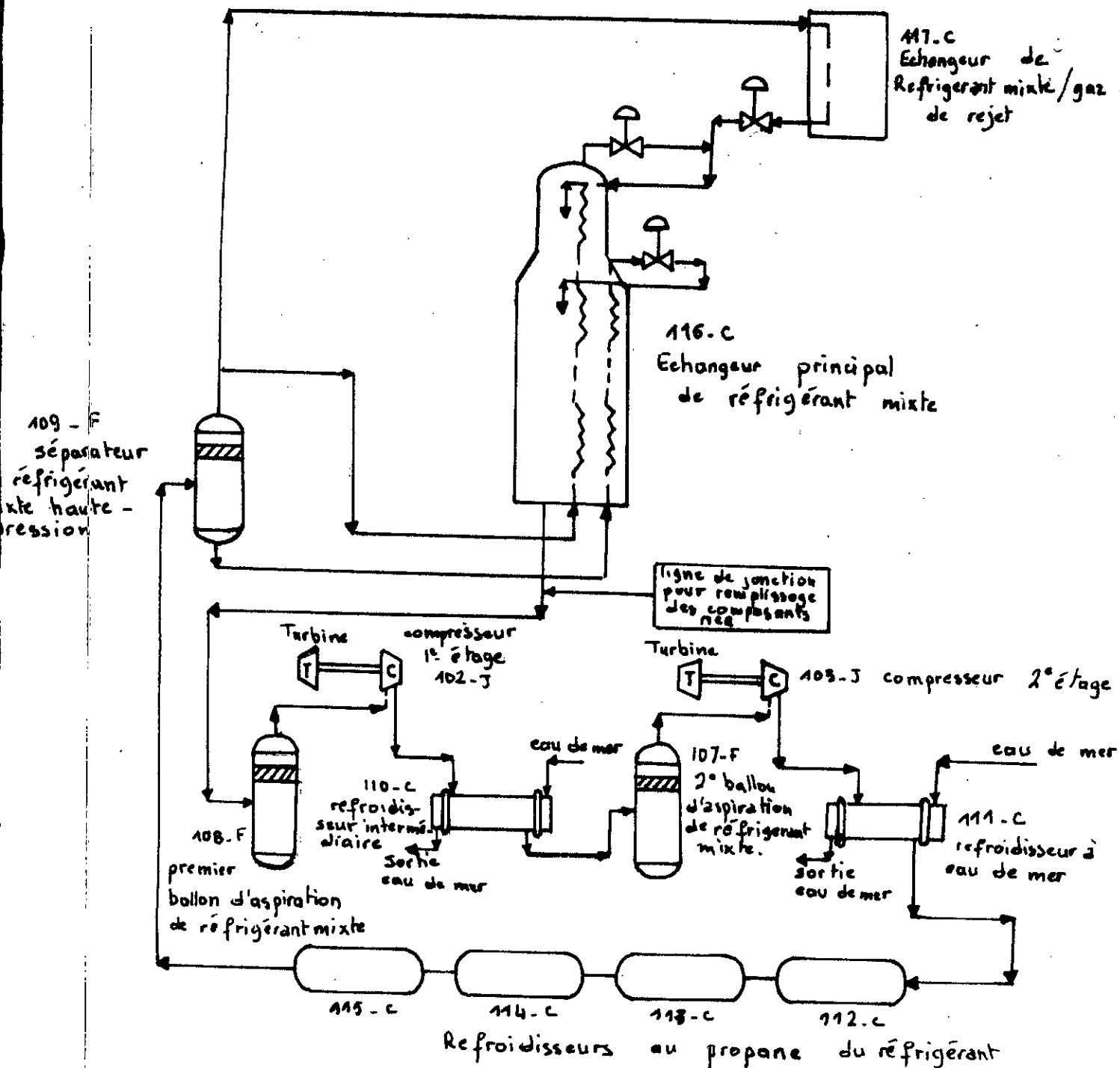
Le chapitre I est une introduction générale qui présente certains aspects du gaz naturel, susceptibles de cerner le but de notre étude et de situer l'envergure du sujet à traiter .

Le chapitre II consacré aux généralités sur les propriétés thermodynamiques des mélanges, donne un aperçu sur les notions thermodynamiques, et l'équation d'état qui constituent l'outil de calcul du Chapitre III .

Le chapitre III traite donc le développement des étapes de calcul pour l'élaboration du logiciel ainsi que son application au cycle MCR .

Le chapitre IV regroupe les conclusions générales et les recommandations éventuelles tirées de ce travail .

Fig 2 - CIRCUIT MCR



Chapitre II

Généralités sur les propriétés thermodynamiques des mélanges

2.1 Comportement réel des mélanges :

Dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges, on doit tenir compte en premier lieu des paramètres décrivant la composition du mélange considéré et sa répartition entre les différentes phases.

Soit :

Z_i - La fraction molaire globale du composant i dans le mélange.

X_i - La fraction molaire du composant i dans le mélange en phase liquide .

Y_i - La fraction molaire du composant i dans le mélange en phase vapeur .

Si l'on considère un mélange de composition fixée Z_i et à la température également fixée T , à basse pression ce mélange est gazeux, et nous avons l'égalité suivante :

$$Y_i = Z_i$$

Si la pression tend vers zéro, ses propriétés peuvent être assimilées à celles d'un gaz parfait .

$$\frac{U(P, T, Y_i)}{U^\#(P, T, Y_i)} \longrightarrow 1 \quad \text{Si } P \longrightarrow 0$$

(# symbole pour les gaz parfaits)

de même :

$$\frac{H(P, T, Y_i)}{H^\#(P, T, Y_i)} \longrightarrow 1 \quad \text{Si } P \longrightarrow 0$$

Si l'on augmente la pression et comme pour un corps pur, on observe des déviations par rapport aux lois des gaz parfaits, qui peuvent être considérables au voisinage de la pression critique .

Lorsque la pression du mélange augmente à température constante il apparaît une phase liquide. Il y a condensation commençante; on dit qu'on est au point de Rosée du mélange (r) . (Voir figure 2.1)

En ce point la phase vapeur a encore la même composition que le mélange global .

$$(Y_i)_r = Z_i \quad \text{et} \quad (X_i)_r \neq Z_i$$

Pour un corps pur la condensation se poursuivrait à pression constante égale à la tension de vapeur .

Pour un mélange à température constante, la pression varie généralement en cours de condensation et le point représentatif du mélange global se rapporte à un système hétérogène et les constituants se répartissent en une phase liquide et une phase vapeur .

Lorsque la condensation est totale et qu'il ne reste plus qu'une trace de vapeur, on dit qu'on est au point de bulle (b).

La composition de la phase liquide est alors égale à celle du mélange globale .

$$(X_i)_r = Z_i \quad \text{et} \quad (Y_i)_r \neq Z_i$$

A cet température la pression est appelée pression de bulle du système P_b , ou encore sous la pression P_b la température est dite température de bulle T_b .

Si l'on augmente encore la pression on se trouve en présence d'un mélange homogène liquide .

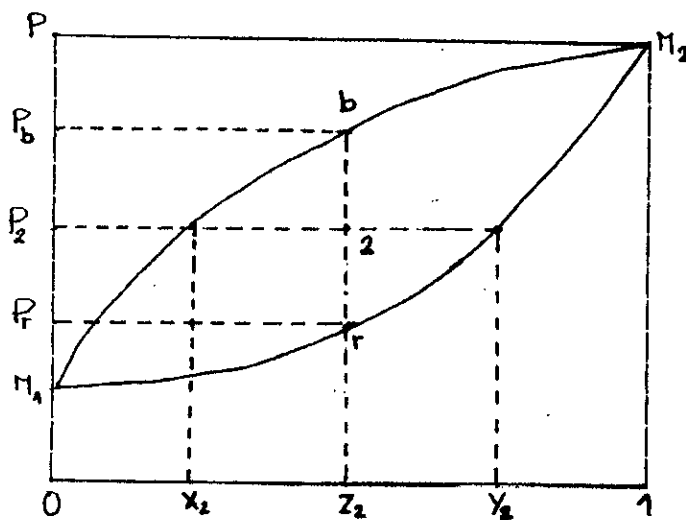


Fig 2.1 Evolution d'un mélange binaire à température constante en fonction de la composition .

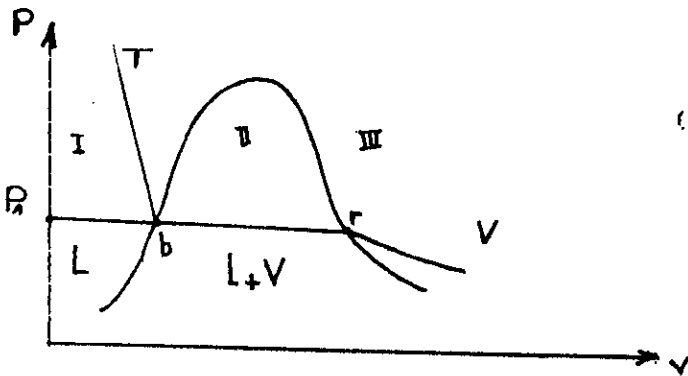
- r : mélange au point de Rosée .
- 2 : mélange biphasique (liquide+vapeur) .
- b : mélange au point de bulle .
- M1 : En ce point le corps 1 est pur, la pression de bulle et de rosée sont égales à sa pression de saturation P_{s1} .
- M2 : En ce point le corps 2 est pur, la pression de bulle et de rosée sont égales à sa pression de saturation P_{s2} .

En résumé :

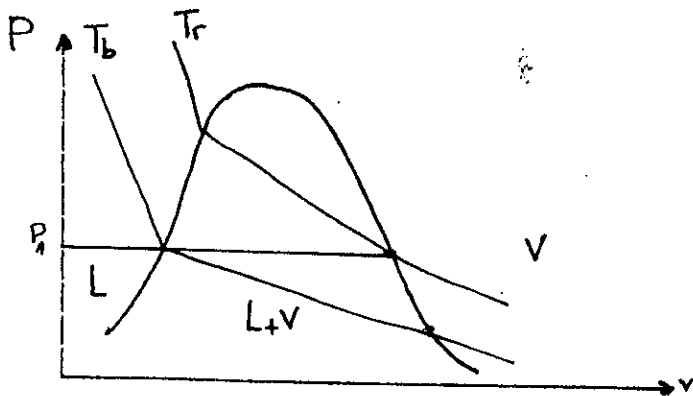
Pour un mélange, et à la différence des corps purs, les pressions de vaporisation commençante et finissante diffèrent de la tension de vapeur des constituants :

$$P_r \leq P_b$$

Le phénomène de changement de phase peut être suivi à pression constante et à température variable; pour un corps pur les températures de bulle et de rosée sont égales; pour un mélange elles sont différentes (Voir Fig 2.2 et 2.3) .



(Fig 2.2) Pour un corps pur
 $T_r = T_b = T$



(Fig 2.3) Pour un mélange
 $T_r > T_b$

Diagrammes de changement de phase à pression constante

2.2 Généralités sur l'équilibre de phase liquide-vapeur :

L'étude prédictive de l'équilibre de phase liquide-vapeur nécessite les connaissances préliminaires suivantes :

- Le nombre d'inconnus caractérisant l'état du mélange .
- Les propriétés à déterminer .
- Les relations disponibles pour évaluer ces propriétés et inconnues .

Soit un mélange de n constituants, $Z_1, \dots, Z_i, \dots, Z_n$ les quantités respectives des constituants exprimées en fraction molaire son état sera défini si l'on peut déterminer :

- La pression et température .
- Les compositions des phases liquides et vapeurs à l'équilibre X_i et Y_i .
- Leurs quantités respectives L et U .

Le calcul se fait grâce aux relations suivantes :

- n équations de conservation :

$$LX_i + UY_i = Z_i \quad (2.1)$$

- 4 équations de normalisation :

$$\sum X_i = 1 \quad (2.2)$$

$$\sum Y_i = 1 \quad (2.3)$$

$$L + U = 1 \quad (2.4)$$

$$\sum Z_i = 1 \quad (2.5)$$

- 3 conditions (nécessaires et suffisantes) d'équilibre :

$$P_l = P_u \quad (2.6)$$

$$T_l = T_u \quad (2.7)$$

$$F_{il} = F_{iu} \quad (2.8)$$

Ces 3 conditions expriment (n+2) équations .

En outre les trois catégories de relations précédentes nous donnent (2n+6) équations non-linéaires à résoudre .

Cependant le nombre de (2n+6) n'est pas définitif, il dépend du modèle thermodynamique choisi lequel sera défini par le nombre d'équations et d'inconnus correspondantes .

Par exemple :

- Connaissant la température T d'un mélange et sa composition (Z_i) les conditions d'équilibre nous donnent le système d'équations suivantes :

$$\begin{aligned} F_{il} &= F_{iu} \\ P_u &= f(U_u, Y_i, T) \\ P_l &= f(U_l, X_i, T) \\ LX_i + LY_i &= Z_i \\ L + U &= 1 \end{aligned}$$

Le système précédent est constitué de (2n+3) équations. On recherche:

$$X_i, Y_i, U_u, U_l, L \quad (2n+3) \text{ inconnues.}$$

Ces équations de prévision de l'équilibre de phase liquide-vapeur sont non-linéaires; nous devons donc avoir recours à des méthodes de résolution numériques. (chap. III).

2.3 L'équation d'état de BWR:

L'équation d'état de BWR (Bénédict-Webb-Rubin) est une équation à huit paramètres, qui exprime la pression en fonction de la densité, et de la température. Elle est généralement utilisée dans les corrélations des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures.

Elle est donnée par l'expression suivante:

$$P = RTD + (BoRT - Ao - Co/T^2)D^2 + (bRT - a)D^3 + a\alpha D^6 + (cD^3/T^2)(1 + \gamma D^2)e^{-\delta/D^2} \quad (2.3.1)$$

ou $Ao, Bo, Co, a, b, c, \gamma$ sont les 8 paramètres de BWR pour un composant pur, et dont les valeurs ont été déterminées par des formules de corrélations sous plusieurs formes selon que l'on recherche une représentation optimale de tel ou de tel domaine ou de telle ou telle propriété.

On trouvera les valeurs de des paramètres de BWR publiées par COOPER et GOLDFRANCK pour certains hydrocarbures sur le tableau (2.3.1) (ref 2).

2.4 Equation de BWR modifiée:

L'équation de BWR fut modifiée pour la prédiction de l'équilibre de phase liquide-vapeur et l'étude des propriétés thermodynamiques des hydrocarbures.

Des règles ont été établies pour la détermination des paramètres de mélanges en fonction de leurs composition, notamment celles concernant la détermination des coefficients de l'équation. Les règles usuelles de mélanges appliquées à cette équation sont:

$$Ao = (\sum Xi \sqrt{Aoi})^2 \quad (2.4.1)$$

$$Bo = (\sum Xi Boi) \quad (2.4.2)$$

$$Co = (\sum Xi \sqrt{Coi})^2 \quad (2.4.3)$$

$$a = (\sum Xi \sqrt{ai})^2 \quad (2.4.4)$$

$$b = (\sum Xi \sqrt{bi})^2 \quad (2.4.5)$$

$$c = (\sum Xi \sqrt{ci})^2 \quad (2.4.6)$$

$$\alpha = (\sum Xi \sqrt{\alpha_i})^2 \quad (2.4.7)$$

$$\gamma = (\sum Xi \sqrt{\gamma_i})^2 \quad (2.4.8)$$

Certaines des formules précédentes ont été modifiées; STOTLER et BENEDICT ont proposé la formule suivante:

$$Ao = \sum \sum Yi Yj Kij \sqrt{Aoi} \sqrt{Aoj} \quad (4.4.9)$$

ou Kij est le paramètre d'interaction et représente la déviation des propriétés binaires.

Pour $Kij=1$ on retrouve la forme originale de Ao (2.4.1)

Pour les mélanges à basse température Kij est différent de 1.

Pour le calcul des paramètres critiques du mélange Lee et Kesler ont introduit les formules suivantes :

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}^i} \sum_i \sum_j Y_i Y_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (2.4.10)$$

$$V_{cm} = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j Y_i Y_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (2.4.11)$$

$$V_{ci} = (0.2905 - 0.085\omega_i) RT_{ci} / P_{ci} \quad (2.4.12)$$

$$\omega_m = \sum Y_i \omega_i \quad (2.4.13)$$

$$P_{cm} = (0.2905 - 0.085\omega_m) \frac{RT_m}{V_{cm}} \quad (2.4.14)$$

2.5 Fonctions thermodynamiques dérivées de l'équation de BWR:

2.5.1 Fugacité et potentiel chimique :

La fugacité possède les propriétés de l'enthalpie libre molaire G . Si plusieurs phases sont en équilibre, la fugacité possède les propriétés du potentiel chimique μ_i .

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots) \quad (2.5.1.1)$$

$$\mu_i = (\delta G / \delta N_i)_{T, p, N_j \neq i} = \mu_i \quad (2.5.1.2)$$

L'équilibre thermique se traduit par l'égalité des fonctions de Gibbs pour toutes les phases en présence et finalement par l'égalité des fugacités pour chacune des phases.

Pour un mélange de gaz réel nous avons :

$$dG = Vdp = SdT + \sum \mu_i dN_i \quad (2.5.1.3)$$

La fugacité d'un composant i dans un mélange à n composants est :

$$RT \ln F_i / Z_i p = \int_{\infty}^p ((\delta P / \delta N_i)_{T, N_j, V \neq i} - RT/V) dV - RT \ln Z_i \quad (2.5.1.4)$$

La forme analytique de l'expression de la fugacité est donnée par :

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{F_i}{z_i p} = & RT \ln DRT + \left((B_0 + B_{0i})RT - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} \right) D \\
 & + \frac{3}{2} \left((RT(b^2 b_i))^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3} \right) D^2 + \frac{3}{5} \left(a(a^2 a_i)^{1/3} + \alpha(a^2 a_i)^{1/3} \right) D^5 \\
 & + \frac{3D^2}{T^2} (C^2 C_i)^{1/3} \left(\frac{1 - e^{-\gamma D^2}}{\gamma D^2} - \frac{e^{-\gamma D^2}}{2} \right) - \frac{2B^2 C}{T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right) \left(\frac{1 - e^{-\gamma D^2}}{\gamma D^2} - \frac{e^{-\gamma D^2}}{2} - \frac{\gamma D^2 e^{-\gamma D^2}}{2} \right)
 \end{aligned}$$

(2.5.1.5)

Pour le calcul des fugacités vapeur et liquide pour un composant i dans le mélange on remplace respectivement la densité et les paramètres de BWR par leurs valeurs correspondantes :

Fugacité liquide :

$$\begin{aligned}
 D &= D_l, \quad A_{0l} = A_{0l}, \quad B_{0l} = B_{0l} \\
 C_{0l} &= C_{0l}, \quad a_l = a_l, \quad b_l = b_l, \quad c_l = c_l \\
 \alpha_l &= \alpha_l
 \end{aligned}$$

Fugacité vapeur :

$$\begin{aligned}
 D &= D_v, \quad A_{0v} = A_{0v}, \quad B_{0v} = B_{0v} \\
 C_{0v} &= C_{0v}, \quad a_v = a_v, \quad b_v = b_v, \quad c_v = c_v \\
 \alpha_v &= \alpha_v
 \end{aligned}$$

2.5.2 L'enthalpie :

Les fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre, l'enthalpie, l'entropie permettent l'estimation des variations des propriétés thermodynamiques d'un système changeant c.à.d. qui passe d'un état thermodynamique à un autre.

Ces fonctions sont généralement calculées par rapport à une référence, les déviations par rapport à cette référence nous permettent la mise en évidence des forces de cohésion moléculaire.

Les termes correctifs (déviations) peuvent être très importants lorsque la pression est élevée ou lorsque la substance est liquide.

L'enthalpie est donnée par la formule suivante :

$$H(T, P) = (H(T, P) - H(T, P_0)) + H(T, P_0) \quad (2.5.2.1)$$

Le terme $(H(T, P) - H(T, P_0))$ est le terme correctif d'enthalpie par rapport au gaz parfait.

La forme analytique de l'enthalpie dérivée de l'équation de BWR est donnée à l'annexe A .

$H(T, P_0)$ est une fonction polynomiale de la température et prend la forme suivante :

$$H(T, P_0) = H_0 T + H_1 T^2 + H_2 T^3 + H_3 T^4 + H_4 T^5 + H_5 T^6 \quad (2.5.2.2)$$

$H_0, H_1, H_2, H_3, H_4, H_5$ sont des coefficients dont les valeurs sont données dans l'annexe B (tableau 2.2)

2.5.3 L'entropie:

De façon analogue l'entropie est exprimée par la relation suivante:

$$S(T, P) = ((S(T, P) - S(T, P_0)) - S(T, P_0)) \quad (2.5.2.3)$$

La forme analytique de l'entropie dérivée de l'équation de BWR est donnée à l'annexe A .

Le terme $(S(T, P) - S(T, P_0))$ est le terme correctif d'entropie par rapport au gaz parfait .

$S(T, P_0)$ est une fonction polynomiale de la température et prend la forme suivante :

$$S(T, P_0) = S_0 T + S_1 T^2 + S_2 T^3 + S_3 T^4 + S_4 T^5 + S_5 T^6 \quad (2.5.2.2)$$

$S_0, S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$ sont des coefficients dont les valeurs sont données dans l'annexe B (tableau 2.3)

Chapitre III

Prévision de l'équilibre de phase liquide-vapeur par l'équation d'état de BWR à huit paramètres

Pour l'étude de l'équilibre des propriétés précédentes (les températures de bulle et de rosée, les fugacités liquide et vapeur, les déviations d'enthalpie et d'entropie) un programme de calcul sera élaboré suivant les étapes suivantes:

- 1° étape : le calcul de la température de bulle.
- 2° étape : le calcul de la température de rosée.
- 3° étape : le calcul du flash.

3.1 Calcul de la température de bulle:

A la température de bulle tout le mélange est sous forme liquide à l'exception de la dernière bulle sur le point de disparaître.

Les données sont:

$$\begin{aligned} X_i &= Z_i \\ P &= P_m \\ L &= 1 \\ T &= T_1 \text{ arbitraire.} \end{aligned}$$

On calcule tout d'abord les huit paramètres de BWR pour le mélange liquide à l'aide des formules (2.4.1) à (2.4.8) avec $X_i=Z_i$; la composition du mélange liquide est égale à la composition globale.

Pour le mélange vapeur on prend une composition arbitraire telle que:

$$\sum Y_i = 1$$

On obtient respectivement:

$$\begin{aligned} A_{0l}, B_{0l}, C_{0l}, a_l, b_l, c_l, \alpha_l, \gamma_{ml} \\ A_{0v}, B_{0v}, C_{0v}, a_v, b_v, c_v, \alpha_v, \gamma_{mv} \end{aligned}$$

Avec la formule de la fugacité déduite de l'équation de BWR (2.5.1.5) on calcule F_{il} et F_{iv} (fugacités liquide et vapeur), et la constante

$$R_i = (F_{il}/X_i) / (F_{iv}/Y_i)$$

On teste l'égalité des fugacités des deux phases:

$$F_{il} = F_{iv} \quad (a)$$

Si l'égalité (a) n'est pas vérifiée on normalise les fractions molaires vapeurs Y_i telles que:

$$Y_i(n+1) = R_i(n) X_i(n) - Y_i(n) (F_{il}/F_{iv}) \quad (n = \text{nombre d'itérations})$$

On recalcule les fugacités jusqu'à ce que :

$$Y_i(n+1) = Y_i(n) \quad \text{et} \quad F_i = F_{i0}$$

Une fois l'égalité des fugacités vérifiée on teste si :

$$\sum Y_i = 1 \quad (b)$$

Si l'égalité (b) n'est pas vérifiée on réinitialise la température T_1 par l'approche numérique de NEWTON-RAPHSON dont l'algorithme est donné par la formule suivante:

$$T(n+1) = T(n) - (S / (\delta S / \delta T))(n)$$

$$\text{ou} \quad S = |1 - \sum Y_i| \quad , \quad (\delta S / \delta T) = -(\delta / \delta T)(\sum Y_i) \quad , \quad Y_i = R_i X_i$$

On recommence le calcul jusqu'à ce que les égalités (a) et (b) soient simultanément vérifiées.

Alors la constante d'équilibre sera $K_i = R_i = Y_i / X_i$.

Une fois la température de bulle trouvée on calcule l'enthalpie et l'entropie $H_m(T_b, P)$, $S_m(T_b, P)$.

Pour l'organigramme (voir Fig 3.1.1).

Remarque :

Pour le choix arbitraire de la température initiale T_1 et des fractions molaires de la bulle vapeur on utilise un sous-programme basé sur les données empiriques de la pression de saturation en fonction de la température.

La constante d'équilibre dans ce cas se calcule par la loi de Raoult ($R_i = P_{is} / P_m$) qui s'applique au cas idéal et nous permet ainsi d'initialiser les fractions molaires vapeurs telle que :

$$\sum Y_i = 1$$

Organigramme pour le calcul de la température de bulle :

Le programme de calcul de la température de bulle est une combinaison de sous-programmes pour l'estimation des propriétés thermodynamiques, et de séquences itératives pour la précision des résultats. Il comprend les étapes suivantes :

- PRESAT(Z_i, Y_i, P, T) : s-programme qui calcule la température initiale et la constante d'équilibre R_i .
- CONSLIQ($Z_i - X_i$) : s-programme qui calcule les paramètres de BWR pour le mélange liquide .
- UOLIQ (Z_i, T, D_i) : s-programme qui calcule la densité du mélange liquide .
- FUGL (Z_i, D_i, T, F_{iL}) : s-programme qui calcule la fugacité liquide des composants du mélange .
- CONSUAP($Z_i - Y_i$) : s-programme qui calcule les paramètres de BWR pour le mélange vapeur .
- UOUAP (Y_i, T, D_v) : s-programme qui calcule la densité du mélange vapeur .
- FUGV (Y_i, D_v, T, F_{iV}) : s-programme qui calcule la fugacité vapeur des composants du mélange .
- NEWRAF(X_i, Y_i, T) : s-programme qui corrige la température par la méthode de NEWTON-RAPHSON.
(Voir fig 3.1.1)

3.2 Calcul de la température de rosée :

A la température de rosée tout le mélange est sous forme vapeur à l'exception de la dernière bulle qui reste liquide.
Les données sont:

$$\begin{aligned} Y_i &= Z_i \\ P &= P_m \\ L &= 1 \\ T &= T_1 \text{ arbitraire.} \end{aligned}$$

On calcule tout d'abord les huit paramètres de BWR pour le mélange vapeur à l'aide des formules (2.4.1) à (2.4.8) avec $X_i = Z_i = Y_i$; la composition du mélange vapeur est égale à la composition globale.

Pour le mélange liquide on prend une composition arbitraire telle que:

$$\sum X_i = 1$$

On obtient respectivement:

$$A_{0mV}, B_{0mV}, C_{0mV}, a_{mV}, b_{mV}, c_{mV}, \alpha_{mV}, \delta_{mV}, \\ A_{0mL}, B_{0mL}, C_{0mL}, a_{mL}, b_{mL}, c_{mL}, \alpha_{mL}, \delta_{mL}$$

Avec la formule de la fugacité déduite de l'équation de BWR (2.5.1.5) on calcule F_{iV} et F_{iL} (fugacités vapeur et liquide), et la constante,

$$R_i = (F_{iL}/X_i) / (F_{iV}/Y_i)$$

On teste l'égalité des fugacités des deux phases:

$$F_{iL} = F_{iV} \quad (a)$$

Si l'égalité (a) n'est pas vérifiée on normalise les fractions molaires liquides X_i telles que:

$$X_i(n+1) = R_i(n) / X_i(n) = X_i(n) (F_{iV} / F_{iL}) \quad (n - \text{nombre d'itérations})$$

On recalcule les fugacités jusqu'à ce que :

$$X_i(n+1) = X_i(n) \quad \text{et} \quad F_{iL} = F_{iV}$$

Une fois l'égalité des fugacités vérifiée on teste si :

$$\sum X_i = 1 \quad (b)$$

Si l'égalité (b) n'est pas vérifiée on réinitialise la température T_1 par l'approche numérique de NEWTON-RAPHSON dont l'algorithme est donné par la formule suivante:

$$T(n+1) = T(n) - (S / (\delta S / \delta T))(n)$$

$$\text{ou} \quad S = |1 - \sum X_i|, \quad (\delta S / \delta T) = -(\delta / \delta T)(\sum X_i), \quad X_i = R_i / Y_i$$

On recommence le calcul jusqu'à ce que les égalités (a) et (b) soient simultanément vérifiées.

Alors la constante d'équilibre sera $K_i = R_i = Y_i/X_i$.

Une fois la température de rosée trouvée on calcule l'enthalpie et l'entropie $H_m(T_r, P)$, $S_m(T_r, P)$.

Pour l'organigramme (voir Fig 3.1.2)

Organigramme pour le calcul de la température de ROSÉE:

Il comprend les étapes suivantes :

- PRESAT(Z_i, X_i, P, T) : s-programme qui calcule la température initiale et la constante d'équilibre R_i .
- CONSUAP($Z_i - Y_i$) : s-programme qui calcule les paramètres de BWR pour le mélange vapeur.
- UOUAP (Y_i, T, D_v) : s-programme qui calcule la densité du mélange vapeur.
- FUGV ($Y_i, D_v, T, F_{i,v}$) : s-programme qui calcule la fugacité vapeur des composants du mélange.
- CONSLIQ($Z_i - X_i$) : s-programme qui calcule les paramètres de BWR pour le mélange liquide.
- UOLIQ (Z_i, T, D_l) : s-programme qui calcule la densité du mélange liquide.
- FUGL ($Z_i, D_l, T, F_{i,l}$) : s-programme qui calcule la fugacité liquide des composants du mélange.
- NEWRAF(X_i, Y_i, T) : s-programme qui corrige la température par la méthode de NEWTON-RAPHSON.

Organigramme

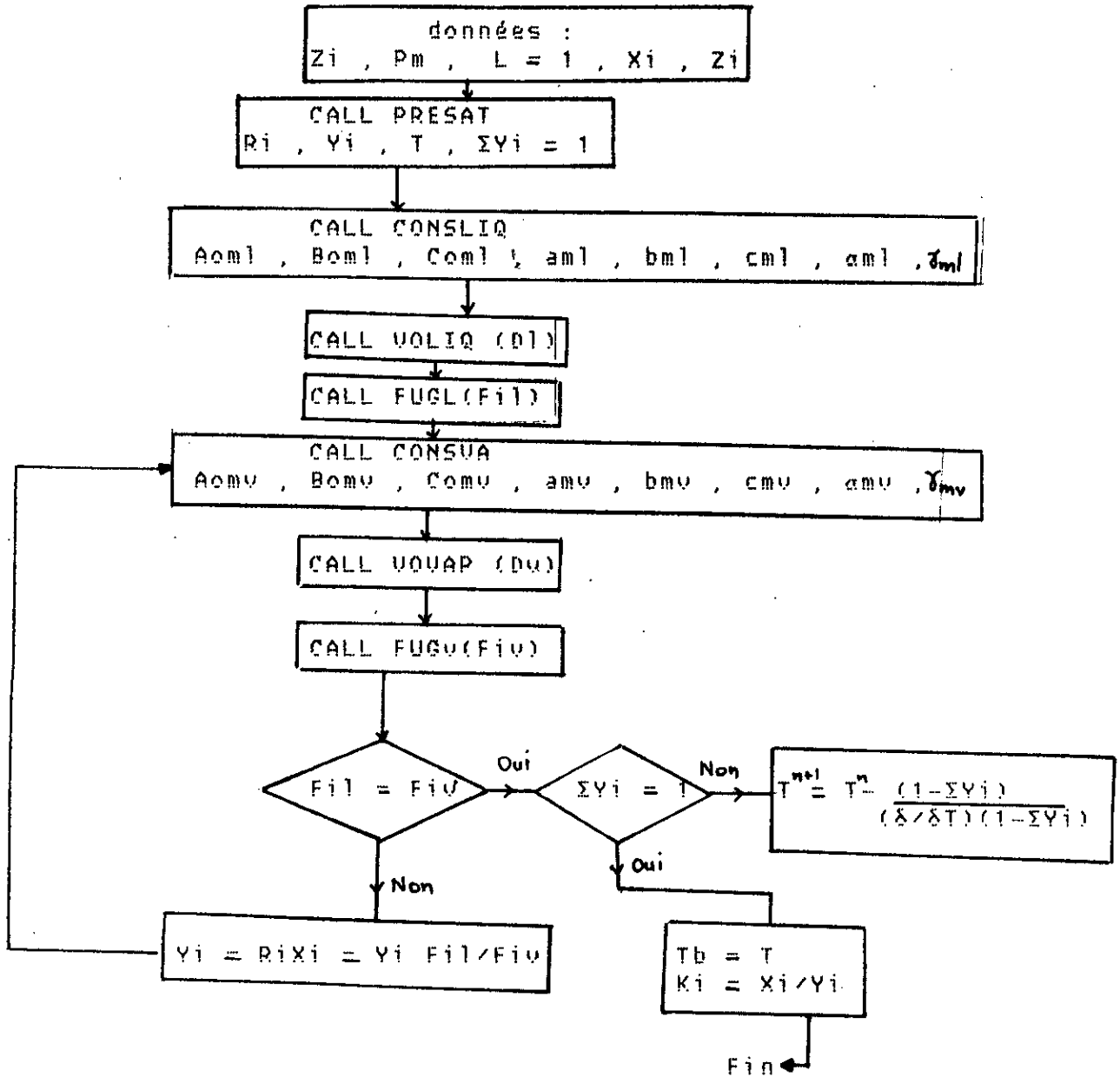


Fig 3.1.1 - Calcul de la température de bulle -

Organigramme

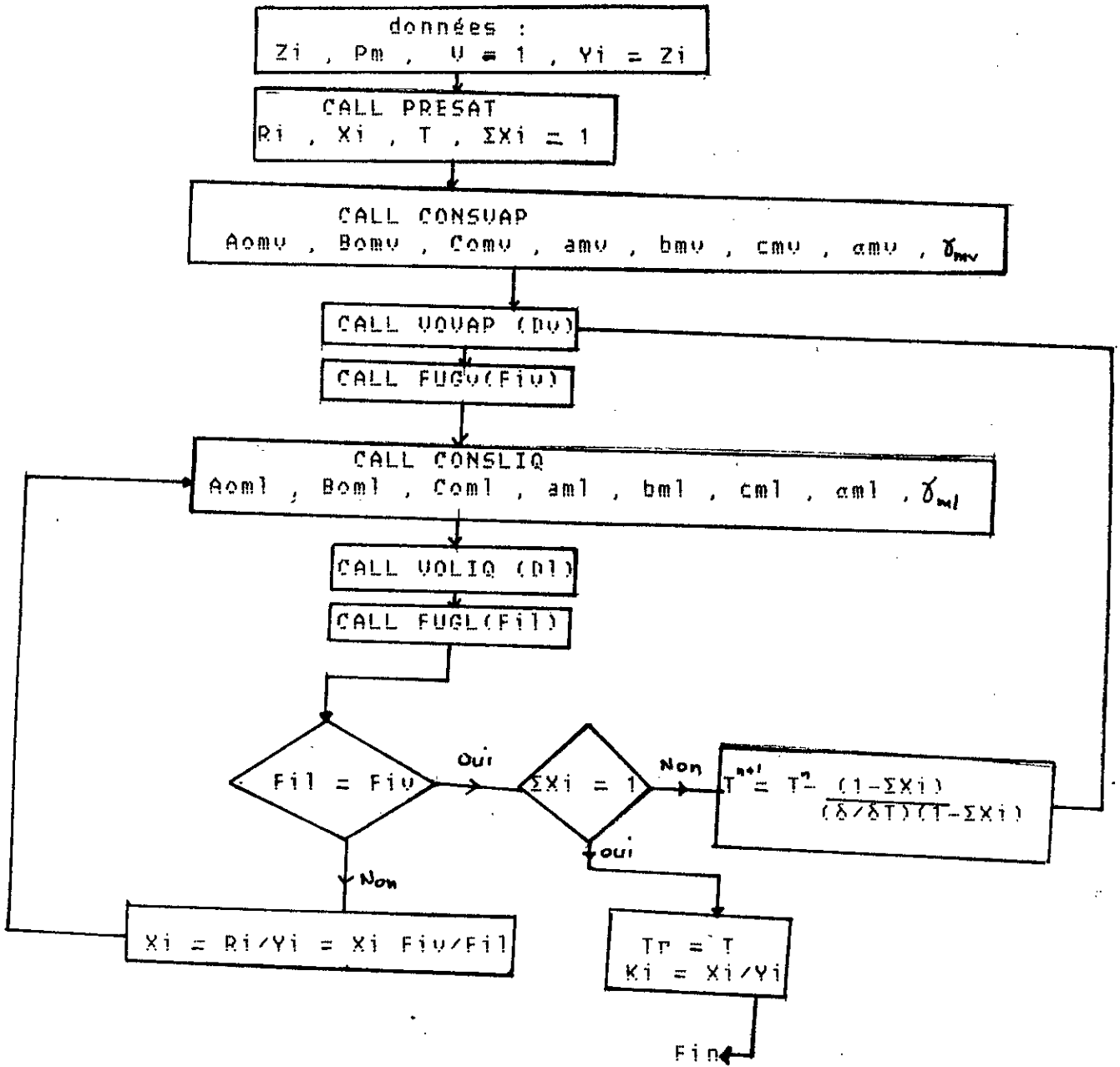
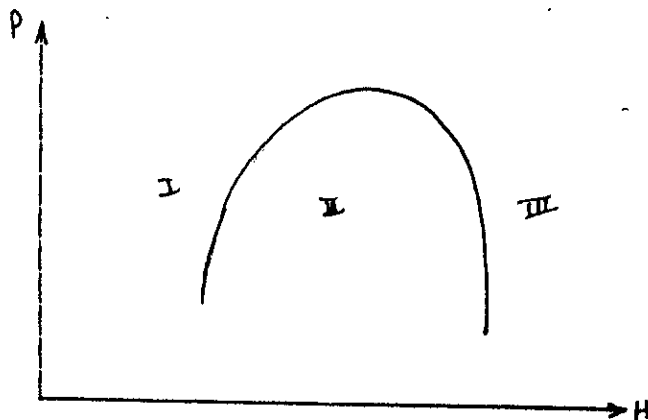


fig 3.1.2 - calcul de la température de rosée -

3.3 Calcul du flash:

Le calcul des températures de bulle et de rosée pour un mélange est un cas particulier de l'équilibre de phase liquide-vapeur; sur le diagramme (P,H) elles servent à délimiter les régions liquide, liquide-vapeur, et vapeur du mélange considéré. (I, II, III) Voir (fig. 3.3.1).



(Fig 3.3.1)

- La région I correspond aux températures T telles que: $T < T_b$
- La région II correspond aux températures T telles que: $T_b < T < T_r$.
- La région III correspond aux températures T telles que: $T < T_b$.

Pour le calcul du flash considérons un mélange dont la température à une pression donnée, est T_m comprise entre T_b et T_r .

Les données sont: P_m , Z_i , T_m

Les inconnues sont:

- Les volumes molaires en phase liquide et vapeur.
- Les fractions molaires en phase liquide et vapeur.
- Les fractions molaires globales en phase liquide et vapeur L et V .

Méthode de calcul:

On initialise les fractions molaires liquide et vapeur telle que :

$$\sum X_i = 1$$

On calcule les huit paramètres de BWR pour la phase liquide:

$$A_{0ml}, B_{0ml}, C_{0ml}, a_{ml}, b_{ml}, c_{ml}, \alpha_{ml}, \gamma_{ml}$$

On calcule la fugacité liquide F_{il} .

On initialise les fractions molaires en phase vapeur telles que :

$$\sum Y_i = 1$$

On calcule les huit paramètres de BWR pour la phase vapeur :

$$A_{0mV} , B_{0mV} , C_{0mV} , a_{mV} , b_{mV} , c_{mV} , \alpha_{mV} , \delta_{mV}$$

On calcule les fugacités vapeurs F_{iV} , et la grandeur

$$R_i = (F_{iL}/X_i) / (F_{iV}/Y_i)$$

On vérifie l'égalité des fugacités liquides et vapeur :

$$F_{iV} = F_{iL} \quad (a)$$

Si l'égalité (a) est non vérifiée, on normalise les fractions molaires liquides et vapeurs selon la condition d'équilibre

$$\sum X_i - \sum Y_i = 0 \quad (b)$$

Cette condition peut être exprimée en fonction de U (la fraction molaire globale vapeur), Z_i et R_i par la relation suivante :

$$DF = Z_i(1-R_i) / (1-U(1-R_i)) \quad (\text{Voir annexe A})$$

Une fois la condition (b) vérifiée on calcule X_i et Y_i par les relations suivantes :

$$X_i = Z_i / (1 + U(R_i - 1)) \quad (3.3.1)$$

La formule (3.3.1) est déduite de la relation de conservation de matière.

$$\text{Et} \quad Y_i = R_i X_i \quad (3.3.2)$$

On reprend les calculs précédents jusqu'à ce que l'égalité (b) soit vérifiée.

On calcule alors :

$$L = 1 - U , H(T_m, P) , S(T_m, P) \quad (3.3.3)$$

voir fig 3.1.3 .

Organigramme

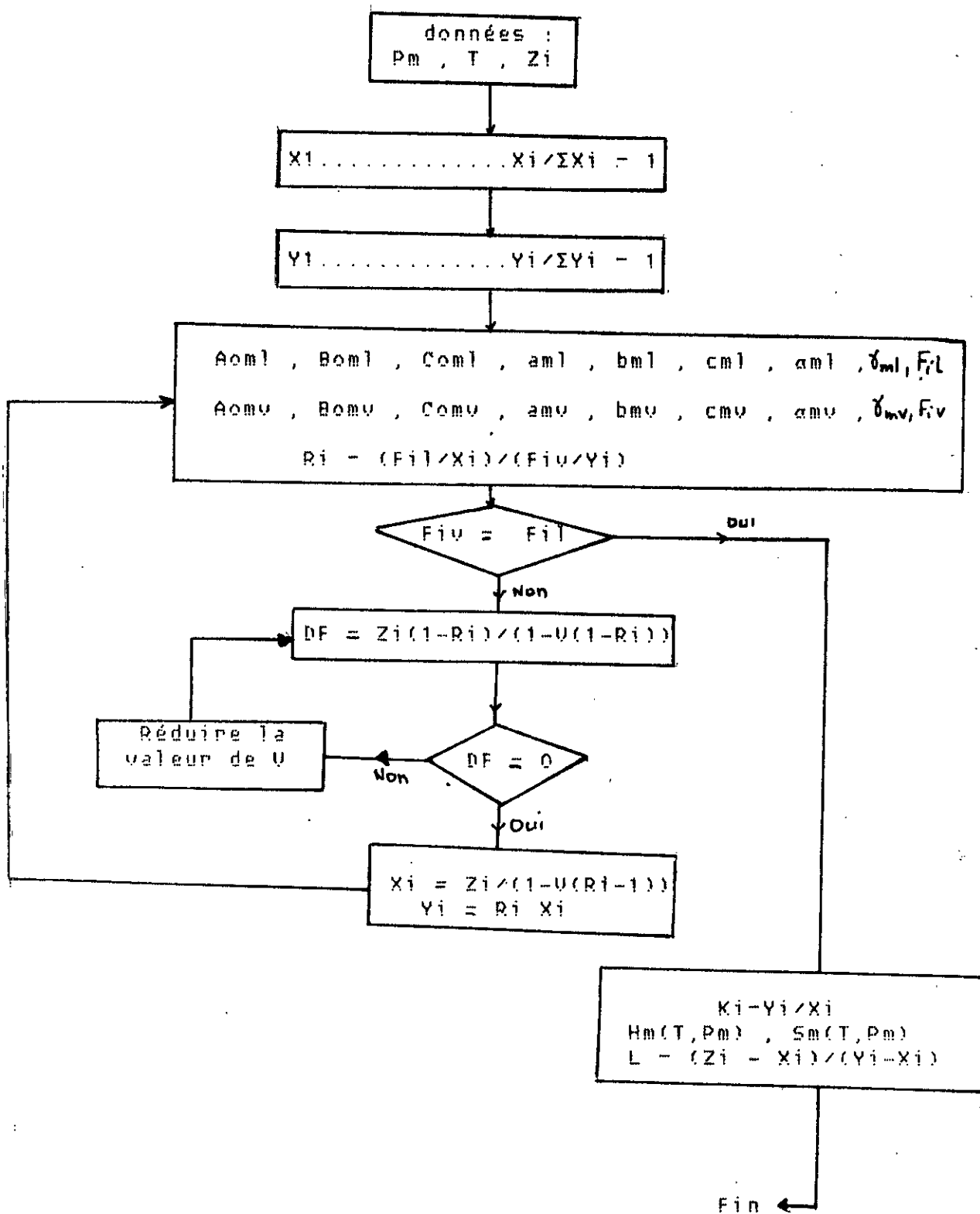


fig 3.1.3 - Calcul du flash -

3.4 Comparaison des résultats avec les points expérimentaux:

La qualification et les limites de l'équation d'état de BWR à huit paramètres (modifiée) sont illustrées dans les tableaux (6-a) à (6-f).

Nous avons appliqué le programme de calcul précédent à de différents mélanges d'hydrocarbures, en faisant varier la les paramètres influents, notamment la pression et la température.

Le symbole "cal" représente les grandeurs calculées par l'équation de BWR.

Le symbole " ex " représente les grandeurs expérimentales.

Le symbole " c " représente les grandeurs de l'état critique.

Exemple 1 : Mélange de propane et de pentane à :
5 atm. et 323°K.

Composants	z_i	T_c (°K)	P_c (°K)	F_{ex}^v (atm)	F_{cal}^v (atm)	Erreur (%)
Propane	0.5	370	42	2.325	2.361	1.5
Pentane	0.5	470	33.3	2.110	2.171	2.8

Tableau 6.e

Comparaison des fugacités vapeur du propane et du pentane avec les points expérimentaux.

Exemple 2 : Mélange de méthane et de propane à :
15.6 atm. et 344°K.

Composants	z_i	T_c (°K)	P_c (°K)	F_{ex}^v (atm)	F_{cal}^v (atm)	Erreur (%)
Méthane	0.8	190.5	45.4	10.75	10.516	2.17
Propane	0.2	369.8	41.9	2.45	2.245	8.36

Tableau 6.f

Comparaison des fugacités vapeur du méthane et du propane avec les points expérimentaux.

Exemple 3 : A. Mélange d'éthane et de propane à :
6 atm. et 273.15 °K.

B. Mélange d'azote et de méthane à :
20 atm et

Mélange A	T_c (°K)	T_{rex} (°K)	T_{real} (°K)	Erreur (%)
Ethane 30% Propane 70%	350.48	283.16	271.73	4.04

Tableau 6.c

Comparaison de la température de rosée du mélange A avec les points expérimentaux.

Mélange B	T_c (°K)	T_{rexp} (°K)	T_{real} (°K)	Erreur (%)	T_{bexp} (°K)	T_{bial} (°K)	Erreur (%)
Azote 40% Méthane 60%	164.78	153.10	152.925	0.11	134.90	136.194	0.96

Tableau 6.d

Comparaison de la température de bulle et de rosée avec les points expérimentaux.

Exemple 4 : c-mélange d'hydrocarbures de l'usine de gaz naturel de Skikda :

Azote : 0.005 ; méthane : 0.878 ; éthane : 0.024 ;
propane : 0.016 ; butane : 0.016

P(atm.)	T(°K)	D _{exp} (mole/l)	D _{cal} (mole/l)	Erreur (%)
6.8	253.9	0.3285	0.3365	2.43
13.6	265.4	0.6335	0.6589	4.00
20.4	272.0	0.9560	0.9848	2.9
27.20	276.5	2.2780	1.3193	3.23
34	279.5	1.6304	1.6658	2.17

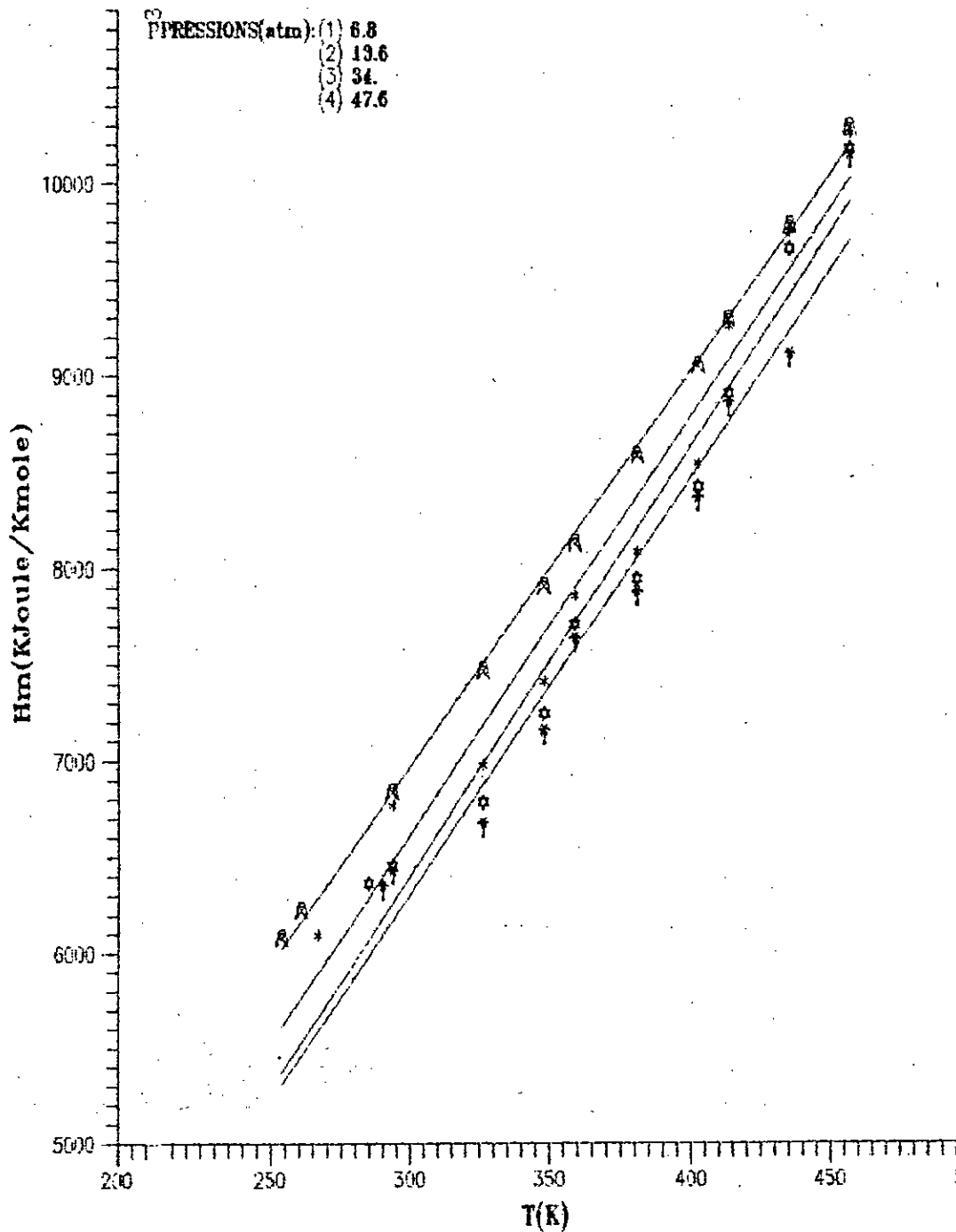
Tableau 6.a

Comparaison des densités vapeurs du mélange c (aux basses températures) avec les points expérimentaux.

P(atm.)	T(°K)	D _{exp} (mole/l)	D _{cal} (mole/l)	Erreur (%)
12.14	346.00	0.4265	0.4355	2.1
43.63	305.20	1.8703	1.9369	3.56
44.13	405.00	1.5563	1.3690	12.035

Tableau 6.b

Comparaison des densités vapeurs du mélange c (aux températures élevées) avec les points expérimentaux.



ENTHALPIE DE MELANGE D'HYDROCARBURES

AZOTE: 0.05 METHANE: 0.825
 ETHANE: 0.69 PROPANE: 0.024
 BUTANE: 0.016 PENTANE: 0.016



3.5 Commentaires et conclusions:

* Commentaires :

De façon générale les tableaux comparatifs (6-a, à, 6-f) des propriétés thermodynamiques de certains mélanges d'hydrocarbures affichent un maximum d'erreur inférieur à 5%.

Néanmoins des cas extrêmes peuvent se présenter lorsqu'on est proche de la zone critique; nous constatons en effet sur le tableau (6-f) de l'exemple 2, pour le mélange binaire méthane-propane, que le calcul de la fugacité vapeur du propane présente une erreur de 8% par rapport à la valeur expérimentale, et ce pour une composition de 20% du mélange.

Pour le mélange à 5 composants de l'exemple 4 (tableau 6-d) l'erreur est de 12% à une pression de 44.13 atm. pour une pression critique du mélange de 44.57 atm..

Dans les autres exemples nous constatons que l'équation d'état de BWR donne une bonne fiabilité quand aux valeurs de la densité vapeur du mélange (tableau 6-a) aux basses températures.

L'exemple 3 du calcul des températures de bulle et de rosée pour deux mélanges différents donne des résultats appréciables notamment pour le mélange d'azote et de méthane. (l'erreur est de 0.11%).

* Conclusions :

L'équation d'état de BWR appliquée aux mélanges d'hydrocarbures, est d'une fiabilité appréciable dans les régions de basses températures, et pour les hydrocarbures légers même dans les régions de haute température. Pour le calcul de l'équilibre de phase liquide-vapeur, elle donne également une bonne approximation.

Cependant, de nettes divergences apparaissent lorsque l'équation de BWR est appliquées dans des domaines proches de la région critique.

3.6 Résultats de calcul du cycle MCR :

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des différents composants du MCR sur le comportement des appareils principaux du cycle notamment les compresseurs premier et deuxième étage, et les deux échangeurs à eau de mer.

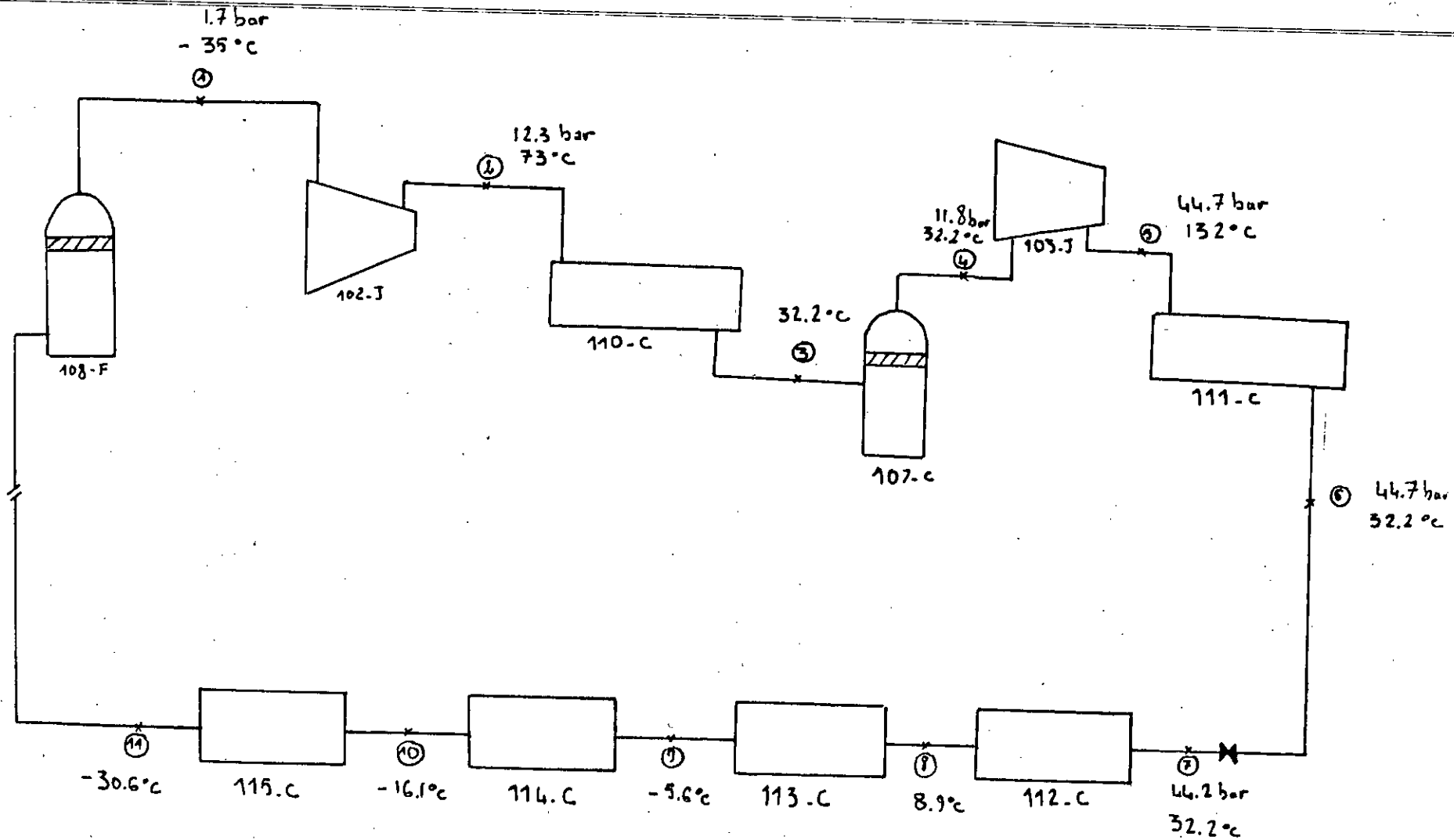
Pour cela nous procéderons par variations successives de la composition de départ; nous pourrions dans un premier temps augmenter (ou diminuer) la composition de l'azote de 1%, normaliser la nouvelle composition de telle sorte que la somme des fractions molaires ($\sum Z_i$) soit égale à 1, ensuite appliquer le programme de calcul des différentes fonctions thermodynamiques. Nous reprendrons le même travail avec le mélange initial enrichi (ou appauvri) en méthane, éthane, ...

Pour pouvoir illustrer le comportement des appareils cités précédemment nous nous intéresserons aux travaux de compression des deux compresseurs, et aux quantités de chaleur des deux échangeurs, en utilisant les expressions du travail et de la quantité de chaleur en fonction de l'enthalpie:

- pour les compresseurs : $W = H(\text{finale}) - H(\text{initiale})$
- pour les échangeurs : $Q = H(\text{initiale}) - H(\text{finale})$

Dans les tableaux (6-j , 6-k) nous trouverons les valeurs des enthalpies aux points expérimentaux considérés:

- Le point 1 : entrée du compresseur premier étage .
- Le point 2 : sortie du compresseur premier étage .
- Le point 4 : entrée du compresseur deuxième étage .
- Le point 5 : sortie du compresseur deuxième étage .
- Le point 2 : entrée du premier échangeur .
- Le point 3 : sortie du premier échangeur .
- Le point 5 : entrée du deuxième échangeur .
- Le point 6 : sortie du deuxième échangeur .



Représentation schématique du circuit MER

Résultats de calcul du cycle MCR

Points du circuit		T_b	T_r	L	V	X_i	Y_i	H_m	S_m
1	$T = 238$	-	194.69	0.000	1.000	0.000	0.032	-63924.047	63.29
	P = 1.68			0.000	1.000	0.000	0.402		
				0.000	1.000	0.000	0.544		
				0.000	1.000	0.000	0.022		
2	$T = 346$	162.99	234.19	"	"	"	"	-62743.82	12.79
3	$T = 305.2$	"	"	"	"	"	"	-63192.08	16.48
4	$T = 305.2$	161.42	233.12	"	"	"	"	-63191.90	17.61
	P = 11.65								
5	$T = 405.0$	226.6	271.22	"	"	"	"	-62099.30	-39.44
	P = 44.13								
6	$T = 305.2$	226.6	271.22	"	"	"	"	-63205.64	-22.32
	P = 43.63								

7	T=305.2 P=43.63	225.87	270.91	0.000 0.000 0.000	0.000 1.000 1.000	0.000 0.000 0.000	0.000 0.402 0.544	0.052 -63205.64	-22.32
8	T=281.9 P=43.63	225.87	270.91	"	"	"	"	-63465.86	-20.14
9	T=256.9 P=43.63	225.87	270.91	0.1154 0.124 0.1272 0.1219	0.8846 0.876 0.8728 0.8781	0.009 0.188 0.746 0.058	0.035 0.432 0.515 0.017	-63633.67	-24.81
10	T=256.9 P=43.63	225.87	270.91	0.4324 0.4320 0.4300 0.4333	0.5675 0.568 0.5699 0.5666	0.011 0.239 0.711 0.039	0.048 0.526 0.418 0.009	-63759.86	-35.50
11	T=242.4 P=43.63	225.87	270.91	0.3800 0.3782 0.4570 0.4770	0.6200 0.6517 0.545 0.5225	0.01038 0.2255 0.6708 0.0368	0.0453 0.4963 0.3944 0.0085	-63762.75	-37.503

- Composition du mélange MCR :
 Azote : 0.032
 Méthane : 0.402
 Ethane : 0.544
 Propane : 0.022

- Unités :
 Pression : (atm.)
 Température : (°K)
 densité : (mole/litre)
 enthalpie : (kJoule/kmole)
 entropie : (kJoule/kmole)

Tableau 6.h - Enthalpie des mélanges appauvris
des différents composants (Mélanges 1).

Points du circuit	composition initiale	-1% N ₂ (Azote)	-1% C ₂ H ₆ (éthane)	-1% C ₃ H ₈ (Propane)	-1% CH ₄ (Methane)
1	-63924.028	-64585.912	-63890.276	-63421.207	-62645.700
2	-62743.815	-63403.709	-62710.543	-62250.317	-61489.658
3	-63192.082	-63852.751	-63158.590	-62695.166	-61928.698
4	-63191.894	-63852.560	-63158.403	-62694.973	-61928.698
5	-62099.291	-62758.125	-62066.345	-61610.786	-60850.415
6	-63205.880	-63866.780	-63172.280	-62709.508	-61642.076

Tableau 6.i - Enthalpie des mélanges enrichis des différents composants (Mélanges 2).

Points du circuit	Composi- tion initi- ale.	+ 1% N ₂ (Azote)	+ 1% C ₂ H ₆ (éthane)	+ 1% C ₃ H ₈ (propane)	+ 1% CH ₄ (méthane)
1	-63924.048	-63566.337	-63917.769	-64702.44	-63911.280
2	-62743.815	-62382.760	-62737.764	-63507.899	-62731.813
3	-63192.082	-62832.293	-63185.272	-63961.735	-63179.783
4	-63191.894	-628321.10	-63105.783	-63961.538	-63179.597
5	-62099.291	-61736.410	-62093312	-62855.450	-62087.878
6	-63205.880	-62846.086	-63199.846	-63976.367	-63193.431

Tableau 6.j Travaux des compresseurs et chaleurs des échangeurs pour les "mélanges 1".

Travaux - chaleurs	compositi- on initiale	+ 1% C ₂ H ₆ (ethane)	+ 1% C ₃ H ₈ (propane)	+ 1% CH ₄ (méthane)	+ 1% N ₂ (azote)
W ₂₁	1180.233	1180.005	1194.545	1179.407	1183.613
W ₅₄	1092.603	1092.471	1106.090	1091.719	1095.695
Q ₂₃	448.267	447.508	453.836	447.910	449.533
Q ₅₆	1106.589	1106.534	1120.919	1105.553	1109.676

Tableau 6.k - Travaux des compresseurs et chaleurs des échangeurs pour les "mélanges 2".

Travaux - chaleurs	Compositi- on initiale	- 1% C ₂ H ₆ (ethane)	- 1% C ₃ H ₈ (propane)	- 1% CH ₄ (méthane)	- 1% N ₂ (Azote)
W ₂₁	1180.233	1179.733	1170.89	1156.052	1182.203
W ₅₄	1092.603	1092.058	1084.187	1070.283	1094.435
Q ₂₃	448.267	448.047	444.85	439.04	449.042
Q ₅₆	1106.587	1105.935	1098.722	1091.661	1108.650

Tableaux comparatifs des taux de variation des travaux de compression et chaleurs échangées respectivement par rapport aux travaux et chaleurs de la composition initiale.

Taux de variation. (%)	+1% C ₂ H ₆ (ethane)	+1% C ₃ H ₈ (Propane)	+1% CH ₄ (méthane)	+1% N ₂ (Azote)
ΔW_{21}	0.0193	1.213	-0.458	+0.286
ΔW_{54}	-0.0120	+1.234	-0.081	+0.283
ΔQ_{23}	-0.17	-1.242	-0.0796	+0.280
ΔQ_{56}	-0.005	+1.295	-0.936	+0.279

Tableau 6.1 - Taux des travaux des compresseurs et des chaleurs échangées pour "les mélanges 1".

Taux de variation (%)	-1% C ₂ H ₆ (éthane)	-1% C ₃ H ₈ (propane)	-1% CH ₄ (méthane)	-1% N ₂ (Azote)
ΔW_{21}	-0.0424	-0.792	+2.049	+0.0025
ΔW_{54}	-0.05	-0.77	+2.043	+0.167
ΔQ_{23}	-0.049	-0.76	-2.058	+0.173
ΔQ_{56}	-0.059	-0.71	-1.35	+0.186

Tableau 6.m - Taux de variation des travaux de compression et des chaleurs échangées pour les "mélanges 2".

3.7 Influence de la composition sur les performances des appareils :

* Influence de l'azote :

L'augmentation du pourcentage d'azote dans le mélange MCR provoque simultanément une augmentation des travaux de compression, ainsi que la quantité de chaleur dégagée (Tableau 6.1) .

Le taux de variation de l'énergie est de l'ordre de 0.28% .

Une diminution de 1% d'azote provoque aussi une augmentation de travail et de chaleur d'une quantité de l'ordre de 1.75% , sauf pour le premier compresseur dont l'augmentation de travail est négligeable (0.0025%) .

* Influence du méthane :

L'augmentation de 1% de la composition de méthane provoque une diminution du travail pour les compresseurs, ainsi qu'une diminution de la quantité de chaleur pour les échangeurs .

Le taux de variation est de 0.46% pour le premier compresseur, de 0.08% pour les autres appareils. Par contre une diminution de la composition de méthane mène à une augmentation notable du travail de compression, et une diminution des chaleurs dégagées par les deux échangeurs .

* Influence du propane :

L'effet de l'augmentation du pourcentage de propane est une augmentation du travail de compression, de la quantité de chaleur dégagée par le deuxième échangeur et une diminution de la chaleur du premier échangeur .

* Influence de l'éthane :

Une augmentation ou une diminution de 1% de la composition d'éthane provoque une diminution du travail de compression ainsi que de la quantité de chaleur dégagée par les échangeurs

3.8 Commentaires et conclusions :

* Commentaires :

Les constatations précédentes nous permettent de déterminer d'une part le taux des variations de travaux des deux compresseurs, et des quantités de chaleur dégagées par les échangeurs à eau de mer, d'autre part de définir le sens de ces variations .

Ces deux données favorisent la bonne exploitation du cycle MCR par l'établissement de bilans énergétiques susceptibles de mettre à profit les performances des appareils d'utilisation, et d'écarter les variations qui pourraient diminuer le rendement du cycle .

Prenons à titre d'exemple le cas du méthane :

Une diminution de 1% de sa composition provoque une augmentation de 2.05% des travaux des compresseurs, et une diminution de 2.058% de la quantité de chaleur dégagée par le premier échangeur de 1.35% pour le second; il est clair que cette modification est à éviter .

Par contre une augmentation du pourcentage de méthane se traduit par une diminution de l'énergie pour les appareils du cycle et qui est relativement importante pour le premier compresseur .

Dans une telle situation le choix se fait en fonction de l'énergie disponible et de la quantité de chaleur souhaitée . Cependant, comme le cycle de MCR est un cycle de réfrigération il est probable que le choix soit guidé par la quantité de chaleur, donc cette modification pourrait aussi être écartée .

Un mélange enrichi (ou appauvri) en azote introduit un apport de chaleur ou une augmentation des travaux de compressions .

Dans le premier cas le taux de variation de l'énergie du cycle est de l'ordre de 0.28% . On notera quand même que l'influence de l'azote à basse pression (influence introduite sur le travail de compression du 1er étage) est négligeable (0.0025%) .

On pourrait donc recommander une variation de la composition de l'azote pour des conditions précises .

Pour les composants plus lourds tels que l'éthane et le propane la variation se traduit par une augmentation ou une diminution homogène de l'énergie du cycle. Dans une telle situation il est difficile d'opter pour une recommandation précise, le choix doit être guidé par la puissance disponible des turbines et de la chaleur désirée .

* Conclusions :

A la lumière de ce qui précède nous pouvons conclure que la composition du MCR peut avoir un effet considérable sur le rendement des appareils du cycle .

Si pour certains composants il est facile d'opter pour l'augmentation ou la diminution de leur pourcentage, de par leur effet évidemment positif ou négatif sur le rendement tel que le méthane, d'autres composants comme le propane nous confrontent à un compromis entre le travail de compression et la chaleur dégagée . Dans une telle situation l'opérateur doit décider selon l'énergie disponible des turbines et de la quantité de chaleur désirée .

Chapitre IV

Conclusions Générales

Le logiciel que nous avons élaboré constitue un moyen de calcul rapide des propriétés thermodynamiques des mélanges d'hydrocarbures, et de l'équilibre de phase liquide-vapeur du cycle MCR.

Les résultats qu'il nous a permis d'obtenir ont mis en évidence le domaine de validité de l'équation d'état de BWR à huit paramètres (basses températures), et ses limites (région critique).

La base de l'intérêt de ce travail reste la possibilité qu'il offre pour l'étude du comportement des appareils constituant le circuit de réfrigération, sous l'effet de la variation de la composition initiale du mélange MCR. Ce contrôle des performances des appareils en fonction des données initiales, est un avantage certain pour les meilleurs choix du rendement.

En outre, le logiciel peut être appliqué à d'autres mélanges d'hydrocarbures pourvu que l'on connaisse de façon précise leurs compositions.

ANNEXE A

1° Enthalpie et entropie pour un mélange:

La détermination des valeurs numériques des fonctions thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie des corps purs repose généralement sur:

- les propriétés qui découlent de la thermodynamique statique (cas des gaz parfaits).
- les expressions liant ces fonctions aux paramètres de pression de volume et de température.

Considérons à titre d'exemple l'énergie interne, elle est fonction de deux variables indépendantes T et U.

$$dU = (\delta U / \delta U)_T dU + (\delta U / \delta T)_U dT$$

D'autre part : $dU = T dS - P dV$

On aura donc : $(\delta U / \delta U)_T = T (\delta S / \delta U)_T - P$

$$(\delta S / \delta U)_T = (\delta P / \delta T)_U$$

En utilisant finalement la relation de Cv

$$dU = C_V dT + (T (\delta P / \delta T)_U - P) dV$$

Avec un développement similaire au précédent pour l'enthalpie et l'entropie on aura :

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT + (U - T (\delta P / \delta T)_U) dP \\ dS &= C_V dT / T + (\delta P / \delta T)_U dV \end{aligned}$$

L'enthalpie et l'entropie pour un composant pur sont calculées à partir de la relation suivante :

$$H(T, P) = (H(T, P) - H(T, P_0)) + H(T, P_0) = (H - H_0) + H_0$$

$$S(T, P) = (S(T, P) - S(T, P_0)) + S(T, P_0) = (S - S_0) + S_0$$

(H - H₀) et (S - S₀) sont les termes correctifs (déviations) d'enthalpie et d'entropie.

H₀ et S₀ sont respectivement du gaz à l'état de gaz parfait. Pour un mélange de gaz parfait :

$$\begin{aligned} H_{0m} &= \sum Z_i \int_0^T C_{pi}(T) dT \\ S_{0m} &= \sum Z_i \int_0^T C_{pi}(T) dT / T - R \ln(P) - R \sum Z_i \ln(Z_i) \end{aligned}$$

La chaleur spécifique C_{pi} est correlée à partir de résultats expérimentaux par une fonction polynomiale de la température. Cette fonction est donnée sous la forme suivante:

* Pour l'enthalpie :

$$H_{0i} = H_{0i} + H_{1i}T + H_{2i}T^2 + H_{3i}T^3 + H_{4i}T^4 + H_{5i}T^5$$

* Pour l'entropie :

$$S_{0i} = S_{0i} + S_{1i}T + S_{2i}T^2 + S_{3i}T^3 + S_{4i}T^4 + S_{5i}T^5$$

Les coefficients H_{ij} et S_{ij} sont donnés dans l'annexe B.

Pour les déviations les formules analytiques déduites de l'équation d'état de BWR sont :

* Pour l'enthalpie :

$$H - H_0 = \left(B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} \right) D + \left(bRT - \frac{3}{2} a \right) D^2 + \frac{6}{5} a D^5 + \frac{cD^2}{T^2} \left(\frac{3(1 - e^{-\delta D^2})}{\delta D^2} - \frac{e^{-\delta D^2}}{2} \right)$$

* Pour l'entropie :

$$S - S_0 = \left(-B_0 RT + \frac{2C_0}{T^3} \right) D - \frac{bRD^2}{2} + \frac{2cD^2}{T^3} \left(\frac{1 - e^{-\delta D^2}}{\delta D^2} - \frac{e^{-\delta D^2}}{2} \right)$$

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \delta$ coefficients de BWR.

2° Calcul du flash :

Dans le programme de calcul du flash on dispose de la différence $(\sum X_i - \sum Y_i)$ à l'aide de laquelle on suivra la convergence des calculs, et des compositions X_i et Y_i des phases liquides et vapeur.

Utilisant les formules de conservation de masse :

$$LX_i + UY_i = Z_i \quad , \quad L = 1 - U$$

$$\begin{aligned} \text{A l'équilibre} & : Y_i = R_i X_i \\ \text{D'ou} & : LX_i + R_i U X_i = Z_i \end{aligned}$$

$$X_i = Z_i / (1 - (R_i - 1)U)$$

$$\sum Y_i - \sum Y_i = \sum X_i (R_i - 1) - \sum Z_i (R_i - 1) / (1 - (R_i - 1)U)$$

$$\text{A l'équilibre} : \sum Y_i - \sum X_i = 0$$

$$\text{Donc} : Z_i (R_i - 1) / (1 - (R_i - 1)U) = 0$$

Annexe B

PARAMETRES DE L'EQUATION D'ETAT DE BWR
(D'APRÈS COOPER ET GOLDFRANCK)

Elements d'hydrocarbures	A_0 (l/mol) ² atm.	B_0 (l/mole)	C_0 (l/mol) ² K ² atm.	a (l/mol) ³ atm.
1. Azote	1.053642	4.07426 10 ⁻²	8.05900 10 ⁵	2.502 10 ⁻²
2. Méthane	1.85500	4.26000 10 ⁻²	0.22570 10 ⁴	4.94000 10 ⁻²
3. Ethane	4.15556	6.27724 10 ⁻²	1.79592 10 ⁵	3.45160 10 ⁻¹
4. Propane	6.87225	9.73130 10 ⁻²	5.08256 10 ⁵	9.4700 10 ⁻¹
5. I. butane	1.02328 . 10	1.37544 10 ⁻¹	8.49943 10 ⁵	1.934763
6. I. pentane	1.27959 . 10	1.60053 10 ⁻¹	1.74632 10 ⁶	3.75620
7. n. hexane	1.44373 . 10	1.77813 10 ⁻¹	3.31935 10 ⁶	7.11671
8 CO ₂	2.73742	4.99101 10 ⁻²	1.38567 10 ⁵	1.36814 10 ⁻¹
Elements	b (l/mol) ²	c (l/mol) ³ K ² atm	α (l/mol) ³	γ (l/mol) ²
1. Azote	2.3277 10 ⁻³	7.2841 10 ²	1.2720 10 ⁻⁴	5.300 10 ⁻³
2. Méthane	3.38004 10 ⁻³	2.54500 10 ³	1.24349 10 ⁻⁴	6.000 10 ⁻³
3. Ethane	1.1122 10 ⁻²	3.27670 10 ⁴	6.43389 10 ⁻⁴	1.18000 10 ⁻²
4. Propane	2.25000 10 ⁻²	1.29000 10 ⁵	6.07175 10 ⁻⁴	2.20000 10 ⁻²
5. I. butane	4.24352 10 ⁻²	2.86010 10 ⁵	1.07408 10 ⁻³	3.40000 10 ⁻²
6. I. pentane	6.68120 10 ⁻²	6.95000 10 ⁵	1.70000 10 ⁻³	4.63000 10 ⁻²
7. n. hexane	1.091311 10 ⁻¹	1.51276 10 ⁶	2.81086 10 ⁻³	6.66849 10 ⁻²
8. CO ₂	4.1239 10 ⁻³	1.49180 10 ⁴	8.4700 10 ⁻⁵	5.39400 10 ⁻³

TABLEAU 2.3.1

Coefficients d'ENTHALPIE de gaz parfait

ELEMENTS D'HYDROCARBURES	H_0	$H_1 \times 10^{-2}$	$H_2 \times 10^{-4}$	$H_3 \times 10^{-7}$	$H_4 \times 10^{-10}$	$H_5 \times 10^{-13}$
Azote	-22.11502	901.4409	0.28155	-1.06141	0.70760	-0.1000
Méthane	-67100.1793	1119.02446	-15.49076	4.32538	6.988558	-2.04791
Ethane	-69475.60196	1191.67022	-30.80507	50.40632	-10.44052	0.000
Propane	-82539.03017	1451.52858	-50.70693	90.73650	-20.61305	0.0
I-butane	-104920.07570	516.11438	128.13570	0.0	0.0	0.0
I-pentane	-119032.00795	697.57554	131.82229	24.66093	-7.41778	0.0
n-Hexane	-123957.16502	26.72729	256.63150	-21.10411	0.0	0.0
Co ₂	-392996.10052	679.66174	28.34057	2.82598	0.0	0.0

Tableau 2.2.2

Tableau 2.3.2 Coefficients d'enthalpie de gaz parfait -

Coefficients d'entropie de gaz parfait

Elements d'Hydrocarbures	S_0	$S_1 \times 10^{-4}$	$S_2 \times 10^{-7}$	$S_3 \times 10^{-10}$	$S_4 \times 10^{-13}$	$S_5 \times 10^{-16}$
Azote	46.01685	401.33224	-308.28824	139.83873	-32.14909	2.88705
Méthane	36.26080	784.68451	-1069.60432	868.24378	-355.91952	57.40214
Ethane	50.59586	512.93564	-391.29363	191.18746	-35.10896	0.0
Propane	53.28785	827.96002	-993.14262	832.11277	-345.15193	55.63329
I. butane	64.89057	378.81603	-48.05263	11.39695	-1.72421	0.0
I. pentane	72.13502	487.50939	-94.90284	36.86510	-8.46402	0.63650
n-hexane	153.08056	-1083.56899	1220.46383	-418.32050	50.591991	0.0
CO ₂	52.39498	373.92486	-260.00794	122.66403	-30.20796	2.94351

TABLEAU 2.3.3

Tableau 2.3.3 - Coefficients d'entropie de gaz parfait -

Tableau 2.3.4 Paramètres critiques

éléments d'hydro- carbures	Tc (°K)	Pc (atm.)	Vc (cm ³ /mole)
Azote	126.2	33.5	89.5
Méthane	190.6	45.4	99.0
Ethane	305.4	45.4	148.5
Propane	369.8	41.9	203.0
I-Butane	408.1	36.0	263.0
I-Pentane	460.4	33.4	306.0
n-Hexane	507.4	29.3	370.0
CO ₂	304.2	72.8	94.0

Annexe C

```

PROGRAMME DE CALCUL
DE L'EQUILIBRE DE PHASE DU MCR POUR UN CIRCUIT
DE LIQUEFACTION DE GAZ NATUREL

```

```

IMPLICIT REAL *8(A-H,O-Z)
DIMENSION TC(8),FL(8),FV(8),X(8),TQ(8),PS(8),YPSAT(8),Y(8),
1Z(8),DFL(8),DFV(8),AL(8),AV(8),XPSAT(8),df(8),xx(8),rx(8),
1HGP(8),SGP(8),SE(8),PP(20),TT(20),AQ(20)
COMMON /MEL/AOM,BOM,COM,AM,BM,CM,ALPHAM,GAMM
COMMON /PUR/AO(8),BO(8),CO(8),A(8),B(8),C(8),ALPHA(8),GAM(8)
READ(44,*) N1,N2,NP
DATA TO/63.15,90.68,150.,200.,200.,200.,250.,216.54/

```

```

#=====#
#                                     #
#          COMPOSITION MOLAIRES DU MCR          #
#                                     #
#          1/ AZOTE.....0.032                #
#          2/ METHANE.....0.402              #
#          3/ ETHANE.....0.544               #
#          4/ PROPANE.....0.022              #
#                                     #
#          UNITES SI                          #
#                                     #
#          PRESSION      : (atm.)              #
#          TEMPERATURE   : (°K)                #
#          DENSITE       : (mole/litre)        #
#          ENTHALPIE    : (Kjoule/Kmole)      #
#          ENTROPIE     : (kjoule/Kmole)      #
#          COMPOSITION   : (% de mole)        #
#=====#

```

```

DO 175 LI=N1,N2
READ(44,*) Z(LI)
DO 998 ILL=1,NP
READ(44,*) PP(ILL),TT(ILL)
P=PP(ILL)
Ti=TT(ILL)

```

```

#=====#
#          CALCUL DE LA TEM. DE BULLE          #
#=====#

```

```

CALL PRESAT(1,P,N1,N2,Z,PS,T,Ypsat)
TF=0.
DO 1010 KL=N1,N2
TF=TF+Z(KL)*TO(KL)
IF(T.LE.(TF+20.)) GO TO 359

```

75

1010

```

40 DO 120 MO=N1,N2
20 Y(MO)=YPSAT(MO)
CALL CONST(N1,N2,Z)
CALL VOLIQ(P,T,DL)
CALL FUG(N1,N2,Z,T,DL,FL,DFL,AL)
777 CALL CONST(N1,N2,Y)
CALL UOVAR(P,T,DV)
IF(INT(DL).EQ.INT(DV)) GO TO 700
GO TO 753
00 T=T+1.
GO TO 740
53 CALL FUG(N1,N2,Y,T,DV,FV,DFV,AV)
DO 42 LI=N1,N2
F=ABS(1.-FL(LI)/FV(LI))
IF(F.LE.0.00001) GO TO 350
DO 12 LI=N1,N2
2 Y(LI)=Y(LI)*(FL(LI)/FV(LI))
GO TO 777
50 SOMY=0.
DO 41 LI=N1,N2
1 SOMY=SOMY+Y(LI)
ASOMY=ABS(1.-SOMY)
IF(ASOMY.LE.0.00001) GO TO 390
CALL NEWR(1,N1,N2,t,Y,somy,DFL,dfv,Tn)
t=tn
GO TO 740
90 PRINT*, 'Tb=',T
T=T
CALL ENTAL(N1,N2,DL,Z,Tb,HGP,SGP,SE,Hm,Sm)

```

```

#=====#
#          CALCUL DE LA TEM.DE ROSEE          #
#=====#

```

```

PRINT*, 'T=',T
209 DO 1209 MO=N1,N2
Y(MO)=YPSAT(MO)
CALL PRESAT(2,P,N1,N2,Z,PS,T,Xpsat)
408 DO 528 MO=N1,N2
28 X(MO)=XPSAT(MO)
CALL CONST(N1,N2,Z)
CALL UOVAR(P,T,DV)
CALL FUG(N1,N2,Z,T,DV,FV,DFV,AV)
778 CALL CONST(N1,N2,X)
CALL VOLIQ(P,T,DL)
IF(INT(DL).EQ.INT(DV)) GO TO 7001
GO TO 7539
001 T=T-1.
GO TO 7408
539 CALL FUG(N1,N2,X,T,DL,FL,DFL,AL)
DO 428 LI=N1,N2
F=ABS(1.-FL(LI)/FV(LI))
28 IF(F.LE.0.00001) GO TO 3508
DO 125 LI=N1,N2
25 X(LI)=X(LI)*(FV(LI)/FL(LI))
GO TO 7778
508 SOMX=0.
DO 410 LI=N1,N2

```

```

10  SOMX=SOMX+X(LI)
    ASOMX=ABS(1.-SOMX)
    IF(ASOMX.LE.0.00001) GO TO 3908
    CALL NEWR(2,N1,N2,t,X,somx,DFL,DFV,tn)
    t=tn
    GO TO 7408
908  PRINT*, 'Tr=',T
    Tr=T
    CALL ENTAL(N1,N2,DV,Z,Tr,HGP,SGP,SE,Hm,Sm)
    DO 55 IJ=N1,N2
5    IF(Ti.GT.Tr) GO TO 1989

```

```

#=====#
#          CALCUL DU FLASH          #
#=====#

```

```

T=Ti
DO 211 KR=1,20
591  T=T-4.
    TA=Tb+5.
    IF(T.LT.TA) GO TO 443
    T=Ti
    print*, 't=',t
    DO 1208 MO=N1,N2
208  Y(MO)=YPSAT(MO)
92   CALL CONST(N1,N2,x)
    CALL VOLIQ(P,T,DL)
    CALL FUG(N1,N2,x,T,DL,FL,DFL,AL)
    CALL CONST(N1,N2,Y)
    CALL VOVAP(P,T,DV)
    CALL FUG(N1,N2,Y,T,DV,FV,DFV,AV)
    SR=0.
    DO 86 li=n1,n2
86   RX(LI)=(FL(LI)*Y(LI))/(FV(LI)*X(LI))
    SR=SR+RX(LI)
    DO 421 LI=N1,N2
421  F=ABS(1.-FL(LI)/FV(LI))
    IF(F.gt.0.00001) GO TO 3501
    v=(z(n1)-x(n1))/(y(n1)-x(n1))
    go to 1980
8501 call valxy(n1,n2,rx,z,x,y)
    GO TO 592
1980 CALL ENTAL(N1,N2,DL,X,T,HGP,SGP,SE,HmL,SmL)
    CALL ENTAL(N1,N2,DV,Y,T,HGP,SGP,SE,HmV,SmV)
    Hmg=(1.-V)*HmL+V*HmV
    smg=(1.-V)*smL+V*smV
    print*, 'h=',hmg
    r1=1.-v
    go to 15
1989 WRITE(3,971),Ti
971  FORMAT(20X,'Ti=.....',F7.3)
    CALL CONST(N1,N2,Z)
    CALL VOVAP(P,Ti,DV)
    CALL ENTAL(N1,N2,DV,Z,Ti,HGP,SGP,SE,Hm,Sm)
    PRINT*, 'H=',Hm, 'S=',Sm
    DO 111 KI=N1,N2
211  GO TO 443
    CONTINUE

```


UA1:[USER.AQUINA]MCR.FOR;3

17-JUN-1988 17

3 GO TO 998
8 CONTINUE
STOP
END

Bibliographie

- 1/ J-VIDAL , "Thermodynamique Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique" , S.D.E.T (1973).
- 2/ PRAUSNITZ-SHERWOOD-REID , "Properties of gases and liquids"
3ème édition MC-GROW-HILL (1977).
- 3/ C-CHESENEY , "Economie de l'énergie" Thèse de Doctorat de spécialité . Université de Grenoble.
Juin 1969 .
- 4/ PUBLICATIONS DU MONITEUR , Revue "Afrique Expansion".
(L'équilibre économique)
N° 72 Juin 1988 .
- 5/ PAPERS MEMOIRES , "4ème congrès international sur le GNL"
Palais des Nations.
Du 24 au 27 juin 1974.

