

1/97
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'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
EQUATIONS D'ETAT ET APPLICATION
AUX FRACTIONS PETROLIERES

Proposé par:

Pr. CHITOUR C. E.

Etudié par:

ALBANE S. A.
KIES F. K.

Dirigé par:

Pr. CHITOUR C. E.
SOUAHI F.
SATOR S.

Promotion Juillet 1997

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'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
EQUATIONS D'ETAT ET APPLICATION
AUX FRACTIONS PETROLIERES

Proposé par:

Pr. CHITOUR C. E.

Etudié par:

ALBANE S. A.
KIES F. K.

Dirigé par:

Pr. CHITOUR C. E.
SOUAHI F.
SATOR S.

Promotion Juillet 1997

Remerciements

La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département de Génie Chimique, à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR.

Nos vifs remerciements et notre gratitude vont tout d'abord à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR pour ses précieuses orientations et conseils éclairés qui nous ont permis de mener à bien ce travail. Sans ses connaissances approfondies du domaine, ce travail n'aurait jamais abouti.

Nous remercions également Madame F. SOUABI, maître assistante, pour ses encouragements et pour sa bienveillante attention à notre égard.

Nous remercions particulièrement Monsieur S. SATOR, Magister en Génie Chimique, pour ses conseils avisés et pour sa grande disponibilité au cours de cette étude.

Nous remercions Madame R. DERRICHE, qui nous fait l'honneur de présider le jury, et Monsieur T. AHMED-ZAID pour avoir accepté de faire partie du jury.

Nous exprimons notre gratitude aux enseignants du Département de Génie Chimique pour la formation qu'ils nous ont donnée ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce projet.

ملخص

هذا العمل يتمثل في إعداد معادلات الحالة قابلة للتطبيق للهيدروكاربونات و تطبيق هذه المعادلات للخلائط و للكسور البترولية. وضع معادلات الحالة تمثل في استعمال طريقة إسهام مجموعة مع معادلات الحالة المكعبة. الهيدروكاربونات المستعملة هي الألكينات، الألكيلسيكلوبانطان و الأيزوبرافين. من ناحية أخرى، هذا العمل تضمن إعداد معادلات الحالة جديدة مزدوجة لقانون الحالات المتطابقة و القابلة للتطبيق على الهيدروكاربونات ذات الطبيعة الكيميائية المختلفة. تم أيضا إعداد معادلات الحالة خاصة بكثافة السوائل في حالة القطرة. استعملت معادلات الحالة لدراسة خواص الخلائط و الكسور البترولية.

Résumé

Ce travail consiste en l'élaboration de nouvelles équations d'état applicables aux hydrocarbures ainsi que leur application aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières.

L'élaboration de nouvelles équations d'état a porté sur l'introduction de la méthode de contribution de groupe. Les hydrocarbures étudiés sont les iso-paraffines et les alkylcyclopentanes.

D'autre part, le présent travail a porté sur l'élaboration de nouvelles équations d'état couplées à la loi des états correspondants applicables aux hydrocarbures de différentes natures chimiques.

Nous avons aussi élaboré une nouvelle équation d'état spécifique à la densité des liquides à la saturation.

Enfin, nous avons appliqué les nouvelles équations d'état pour le calcul des propriétés des mélanges et des fractions pétrolières.

Abstract

This work consists of the elaboration of new equations of state for hydrocarbons, and their application to mixtures and petroleum fraction.

The elaboration of the new equations of state has been carried out on the coupling of group contribution method to the cubic equations of state. The hydrocarbons considered are the iso-paraffins, the alkylcyclopentanes.

On other hand, this work has looked upon the establishment of new equation of state coupled to the corresponding state laws which can be applied to hydrocarbons of different chemical nature.

We have also elaborated a new equation of state specific to the saturated liquid density.

Finally, we have applied the new equation of state to the calculation of properties of mixtures and petroleum fractions.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1. NOTIONS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE	2
1.1 Principes de la thermodynamique	2
1.1.1 Principe zéro	2
1.1.2 Premier principe de la thermodynamique	2
1.1.3 Second principe de la thermodynamique	2
1.1.4 Troisième principe de la thermodynamique	3
1.2 Fonctions thermodynamiques des systèmes	3
1.2.1 Fonctions thermodynamiques des systèmes homogènes fermés	4
1.3 Fonctions thermodynamiques des systèmes hétérogènes	4
1.3.1 Les fonctions thermodynamiques	4
1.3.2 Mélange de gaz parfaits	5
1.3.3 La fugacité	5
1.3.4 Equilibre de phases	6
2. LES EQUATIONS D'ETAT	7
2.1 Equation d'état du gaz parfait	7
2.2 Equation d'état des fluides réels	7
2.3 Equations d'état cubiques	8
2.3.1 Equation d'état de Redlich-Kwong	9
2.3.2 Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong	9
2.3.3 Equation d'état de Peng-Robinson	10
2.3.4 Equation d'Harmens et Knapp	10
2.3.5 Equation d'état de Soave-Van der Waals	11
2.3.6 Equations d'état RK et PR généralisées	11
2.3.7 Equation d'état de Adachi-Lu-Sugie	11
2.3.8 Equation d'état de Jan-Tsai	12
3. APPLICATIONS DES EQUATIONS D'ETAT	13
3.1 Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques	13
3.1.1 Règle de mélange conventionnelle	13
3.1.2 Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid	13
3.1.3 Règle de mélange de Huron-Vidal	14
3.2 Méthodes de caractérisation des fractions pétrolières	14
3.2.1 Méthode de caractérisation d'Edmister	14
3.2.2 Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund	14
3.3 Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques	15
4. CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATIONS D'ETAT	17
4.1 Le point de bulle	17
4.2 Le point de rosée	17
4.3 Le flash isotherme	17
4.4 Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur	17

4.5 Calcul du flash isotherme	18
4.5.1 Algorithme de calcul du flash isotherme	18
4.6 Calcul de la pression de bulle	18
4.6.1 Algorithme de calcul de la pression de bulle	19
4.7 Calcul de la pression de rosée	19
4.7.1 Algorithme de calcul de la pression de rosée	19
5. EQUATIONS D'ETAT COUPLEES A LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE	21
5.1 Equations d'état de RK et PR couplées à la contribution de groupe	21
5.2 Application des équations d'état SRKCG3 et PRCG3	24
5.2.1 Calcul de la tension de vapeur	24
5.2.2 Calcul d'enthalpie et d'entropie de vaporisation	24
5.3 Conclusion	25
6. EQUATIONS D'ETAT GENERALISEES	26
6.1 Méthode de développement d'une fonction généralisée de α	26
6.2 Application des équations d'état généralisées pour le calcul de la tension de vapeur	33
6.3 Application des équations d'état généralisées pour le calcul des autres propriétés thermodynamiques	35
6.4 Conclusion	41
7. EQUATION D'ETAT POUR LA DENSITE LIQUIDE	42
7.1 Formulation de l'équation d'état	42
7.2 Elaboration de l'équation d'état	44
7.3 Application de la nouvelle équation d'état pour le calcul de la densité liquide	53
7.4 Application de l'équation EEDL pour le calcul de la tension de vapeur	55
7.5 Application de l'équation EEDL pour le calcul d'autres propriétés thermodynamiques	56
7.6 Conclusion	59
8. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES ET AUX FRACTIONS PETROLIERES	60
8.1 Application des équations d'état aux mélanges	60
8.1.1 Mélange Propane-CO ₂	60
8.1.2 Mélange Pentane-Propane	61
8.1.3 Mélange Propène-Propane	62
8.2 APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES A DES FRACTIONS PETROLIERES	63
8.2.1 Caractéristiques des coupes	63
8.2.2 Conversion	64
8.2.3 Caractérisation	66
8.2.4 Calcul de flash isotherme	68
8.3 Conclusion	70
CONCLUSION GENERALE	71

ANNEXE A

ANNEXE B

ANNEXE C

ANNEXE D

المدسة الوطنفة المفعدة الففنفاف
BIBLIOTHEQUE — المكنففة
Ecole Nationale Polytechnique

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Figure 2.1 - Diagramme P-V type d'un corps pur	8
Figure 5.1- Variation du paramètre m avec la température réduite	22
Figure 6.1 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état VDWG	29
Figure 6.2 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état RKG	29
Figure 6.3 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état PRG	30
Figure 6.3 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état PRG	30
Figure 6.4 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état VDWG	31
Figure 6.5 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état RKG	32
Figure 6.6 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état PRG	32
Figure 7.1 - Déviation absolue % de la densité liquide en fonction de u ($w=1-u$)	42
Figure 7.2 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.8$	46
Figure 7.3 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.4$ et $T_r = 0.5$	46
Figure 7.4 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.6$ et $T_r = 0.7$	47
Figure 7.5 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.8$ et $T_r = 0.9$	47
Figure 7.6 - Variation de u_0 et u_1 avec la température réduite	48
Figure 7.7 - Variation de α avec la température réduite	50
Figure 7.8 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec la température	51
Figure 7.9 - Variation du facteur de compressibilité critique avec u	52
Figure 8.1 - Courbe TBP de la fraction pétrolière FP1	66
Figure 8.2 - Courbe TBP de la fraction pétrolière FP2	66

TABLEAUX

Tableau 4.1: Les différents types de calcul d'équilibre	18
Tableau 5.2: Quelques valeurs des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 pour quelques hydrocarbures	22
Tableau 5.3: Coefficients des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 de l'équation SRKCG3 pour les iso-paraffines	23
Tableau 5.4: Coefficients des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 de l'équation SRKCG3 pour les n-alkylcyclopentanes	23
Tableau 5.5: Coefficients des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 de l'équation PRCG3 pour les iso-paraffines	23
Tableau 5.6: Coefficients des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 de l'équation PRCG3 pour les n-alkylcyclopentanes	23
Tableau 5.7: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur.	24
Tableau 5.8: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation pour les iso-paraffines	24
Tableau 5.9: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation pour les n-alkylcyclopentanes	25
Tableau 6.1: Quelques valeurs de alpha pour l'équation d'état VDWG	27
Tableau 6.2: Quelques valeurs de alpha pour l'équation d'état RKG	27
Tableau 6.3: Quelques valeurs de alpha pour l'équation d'état PRG	28
Tableau 6.4: Quelques valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite pour les équations d'état VDW, RKG et PRG	30
Tableau 6.5: Coefficients des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ pour les équations d'état VDWG, RKG et PRG	33
Tableau 6.6: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur	33
Tableau 6.7: Ecart moyen en pour-cent de la tension de vapeur pour différents domaines de température	34
Tableau 6.8: Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie de vaporisation (à T_{eb} et à 298 K)	35
Tableau 6.9: Ecart moyen en pour-cent de l'entropie de vaporisation (à T_{eb} et à 298 K)	35
Tableau 6.10: Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	37

Tableau 6.11: Ecart moyen en pour-cent du volume spécifique vapeur	37
Tableau 6.12: Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	38
Tableau 6.13: Ecart moyen en pour-cent des volumes spécifiques vapeur et liquide	38
Tableau 6.14: Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	39
Tableau 6.15: Ecart moyen en pour-cent des volumes spécifiques vapeur et liquide	39
Tableau 7.1: Quelques valeurs de u à différentes températures réduites	45
Tableau 7.2: Quelques valeurs de u_0 et u_1 en fonction de la température réduite	48
Tableau 7.3: Coefficients des paramètres u_0 et u_1	49
Tableau 7.4: Quelques valeurs de α en fonction de la température réduite	49
Tableau 7.5: Quelques valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température	51
Tableau 7.6: Coefficients des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$	52
Tableau 7.7: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la densité liquide	53
Tableau 7.8: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la densité liquide	54
Tableau 7.9: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur	55
Tableau 7.10: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul des volumes spécifiques vapeur et liquide	56
Tableau 7.11: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation	58
Tableau 8.1: Ecart moyen en pour-cent des propriétés du mélange propane-CO ₂	60
Tableau 8.2: Ecart moyen en pour-cent du volume molaire liquide du mélange propane-CO ₂	61
Tableau 8.3: Ecart moyen en pour-cent des propriétés du mélange pentane-propane	61
Tableau 8.4: Ecart moyen en pour-cent du facteur de compressibilité vapeur du mélange pentane-propane ($x_{\text{pentane}} = 0.1468$)	62
Tableau 8.5: Ecart moyen en pour-cent des propriétés du mélange propène-propane	62
Tableau 8.6: Ecart moyen en pour-cent du facteur de compressibilité vapeur du mélange propène-propane	63
Tableau 8.7: Ecart moyen en pour-cent du facteur de compressibilité liquide du mélange propène-propane	63
Tableau 8.8: Caractéristiques des deux coupes naphthas étudiées	64
Tableau 8.9: Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP1	65
Tableau 8.10: Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP2	65
Tableau 8.11: Caractérisation de la fraction pétrolière FP1	67
Tableau 8.12: Caractérisation de la fraction pétrolière FP2	67
Tableau 8.13: Taux de vaporisation calculés pour la fraction pétrolière FP1	68
Tableau 8.14: Taux de vaporisation calculés pour la fraction pétrolière FP2	69

Notations

a	paramètre d'attraction des équations d'état cubiques;
b	co-volume des équations d'état cubiques;
F	énergie libre;
f	fugacité;
G	enthalpie libre;
H	enthalpie;
K	constante d'équilibre;
k_{ij}	coefficient d'interaction binaire;
K_{uop}	facteur de caractérisation de Watson;
L/F	taux de liquéfaction;
m	terme correctif des équations d'état cubiques;
m_1, \dots, m_4	paramètre des équations d'état cubiques SRKCG3 et PRCG3;
MM	masse molaire;
N	nombre d'atomes de carbone;
n	nombre de moles;
n_R	indice de réfraction;
P	pression;
Q	quantité de chaleur
R	constante des gaz parfaits;
R_i	refractivity intercept;
S	entropie;
SG	specific gravity;
T	température;
u	constante spécifique à chaque équation d'état cubique;
U	énergie interne;
V	volume molaire;
V/F	taux de vaporisation;
w	constante spécifique à chaque équation d'état cubique;
W	travail;
x	vecteur composition en phase liquide;
x_i	fraction molaire du composé i en phase liquide;
y	vecteur composition en phase vapeur;
y_i	fraction molaire du composé i en phase vapeur;
Z	facteur de compressibilité;
z	vecteur composition de la charge;
z_i	fraction molaire du composé i dans la charge;

Indice

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;
(0)	fluide de référence;
(1)	fluide réel;

Symbole grec

α	fonction de réajustement des équations d'état;
φ	coefficient de fugacité;
ω	facteur acentrique;
μ	potentiel chimique.

INTRODUCTION

La mise en oeuvre des procédés, dans le domaine du Génie Chimique, nécessite le dimensionnement des équipements, la simulation des procédés de séparations et de transformations moléculaires ainsi que leur optimisation. Ces opérations reposent essentiellement 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.

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 de constituer des modèles thermodynamiques applicables dans le domaine du Génie des Procédés.

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude des équations d'état de type Van der Waals. Dans la première partie, nous avons couplé la méthode de contribution de groupe aux équations d'état cubiques de Peng-Robinson et de Redlich-Kwong en exprimant le paramètre m de ces équations en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons exprimé le paramètre α des équations d'état de Van der Waals, de Redlich-Kwong et de Peng-Robinson selon la loi des états correspondants pour améliorer la prédiction des propriétés thermodynamiques telles que la tension de vapeur, l'enthalpie et l'entropie de vaporisation. Cependant, cette modification n'a pas permis d'améliorer l'estimation de la densité des liquides saturés.

La troisième partie de ce travail a consisté à élaborer une équation d'état cubique pour mieux reproduire la densité des liquides à la saturation.

Enfin, nous avons appliqué les équations d'état pour le calcul des propriétés des mélanges ainsi que le calcul de flash isotherme des fractions pétrolières.

PARTIE THEORIQUE

1. NOTIONS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est la science qui englobe l'étude des propriétés des corps ainsi que l'étude de tous les phénomènes faisant intervenir le travail, la chaleur et l'énergie en général. La thermodynamique est fondamentalement la science des transformations de l'énergie et elle a pour objet de prévoir l'évolution (en particulier vers l'équilibre) et les transformations des systèmes qui en sont le siège.

L'apport de la thermodynamique peut être caractérisé de la façon suivante:

- Elle doit permettre de calculer les principales grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les états (liquide, solide...).
- Elle fournit les méthodes indispensables pour préciser les conditions d'existence d'états physiques et leurs transformations (transition d'une phase à une autre, stabilité ou instabilité).
- Elle contribue à étudier la dynamique des phénomènes lorsqu'ils mettent en jeu des variations locales des variables thermodynamiques au voisinage de l'équilibre, des transferts de chaleur et des transferts de matière.

1.1 Principes de la thermodynamique

La thermodynamique est basée sur quatre principes fondamentaux:

1.1.1 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 Premier principe de la thermodynamique

Ce principe appelé principe d'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:

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

où ∂Q désigne la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système pendant le temps dt , et ∂W correspond au travail fourni au milieu extérieur.

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

1.1.3 Second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique introduit une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et les transformations 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:

$$dS = \partial Q / T \quad (1.3)$$

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».

Ce principe nous permet de calculer la quantité de travail susceptible d'être recueillie dans une transformation déterminée, et d'en déduire le rendement par rapport à une transformation idéale choisie comme référence.

1.1.4 Troisième principe de la thermodynamique

Le troisième principe de la thermodynamique s'énonce comme suit: «Lorsque la température thermodynamique s'approche du zéro absolu, l'entropie massique de tout corps cristallisé, chimiquement homogène, tend vers le zéro absolu».

1.2 Fonctions thermodynamiques des systèmes

La fonction d'état introduite par le premier principe de la thermodynamique est celle de l'énergie interne U . Le développement de la thermodynamique a conduit à la définition de trois nouvelles fonctions pour décrire l'évolution des systèmes. Par définition:

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

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

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

A tous ces potentiels 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'intérêt pratique, 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 .

1.2.1 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:

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

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

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

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

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

où R: constante des gaz parfaits;
Z: facteur de compressibilité = PV/RT.

1.3 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, 1984).

1.3.1 Les fonctions thermodynamiques

Les potentiels thermodynamiques présentés dans le paragraphe (1.2.1) ont été établis pour un système composé d'une seule espèce moléculaire en phase homogène. Pour les systèmes hétérogènes, nous devons introduire de nouvelles variables: le nombre de moles n_i de chaque espèce moléculaire i présente dans le système.

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, telle que:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_N)$$

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

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

$$\text{où:} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (1.21)$$

μ_i : potentiel chimique.

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

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} dn_i \quad (1.22)$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i \quad (1.23)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (1.24)$$

$$\text{tel que } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.25)$$

1.3.2 Mélange de gaz parfaits

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

$$V^* = \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (1.26)$$

$$U^* = \sum_{i=1}^N x_i U_i \quad (1.27)$$

$$H^* = \sum_{i=1}^N x_i H_i \quad (1.28)$$

$$S_0^* = \sum_{i=1}^N x_i (S_{0i} - R \ln x_i) \quad (1.29)$$

$$F_0^* = \sum_{i=1}^N x_i (F_{0i} + RT \ln x_i) \quad (1.30)$$

$$G_0^* = \sum_{i=1}^N x_i (G_{0i} + RT \ln x_i) \quad (1.31)$$

1.3.3 La fugacité

La fugacité est une propriété utilisée lors des calculs des équilibres de phases. Elle a été définie pour remplacer l'enthalpie libre G , car son calcul nécessite la connaissance des propriétés d'un état de référence G_0^* généralement celui du gaz parfait. Ainsi, la fugacité est une grandeur thermodynamique indépendante des propriétés des substances à l'état de gaz parfait. La fugacité du constituant i d'un mélange, notée \hat{f}_i , est définie par:

$$dG_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1.32)$$

$$\text{où } \lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i = x_i P$$

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, exprimé comme suit:

$$\ln \phi_i = \ln(\hat{f}_i / x_i P) = -\ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left((RT/V) - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right) dV \quad (1.33)$$

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

$$\ln(f/P) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left((RT/V) - P \right) dV \quad (1.34)$$

1.3.4 Equilibre de phases

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

Un système fermé, constitué de M 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: $T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} \quad (1.35)$

- Potentiel mécanique: $P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(M)} \quad (1.36)$

- Potentiel chimique: $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} \quad i=1, \dots, N \quad (1.37)$

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

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(M)} \quad i=1, \dots, N \quad (1.38)$$

Règle de phases 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:

$$v = N - M + 2 \quad (1.39)$$

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

$$T^L = T^V \quad (1.40)$$

$$P^L = P^V \quad (1.41)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad i=1, \dots, N \quad (1.42)$$

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:

$$f_i^L = f_i^V \quad i=1, \dots, N \quad (1.43)$$

où

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

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (1.44)$$

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad (1.45)$$

où

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

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

2. LES EQUATIONS D'ETAT

Un système fermé, monophasé, chimiquement inerte et en équilibre, est un système bivariant. Dans un tel système, trois grandeurs d'état quelconques ((P,V,T), (V,T,S), (P,H,S),...) ne sont pas indépendantes, elles sont liées par une relation appelée équation d'état. Si l'on choisit de décrire le système avec les variables P,V et T (pression, volume et température), l'équation d'état prend la forme générale:

$$f(P,V,T) = 0$$

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):

$$P V = R T \quad (2.1)$$

Cette équation d'état prédit le comportement d'un gaz réel quand la pression est inférieure à sa pression critique et la température est supérieure à sa température critique. Dans ce cas, quelle équation d'état doit-on appliquer quand le gaz n'est pas à l'état de gaz parfait?

2.2 Equation d'état des fluides réels

La première correction du modèle de gaz parfait consiste à abandonner l'hypothèse selon laquelle on peut négliger complètement le volume des molécules par rapport au volume total du gaz. L'existence d'un volume fini des molécules a pour effet de réduire l'espace vide dans lequel elles peuvent se déplacer librement. On doit donc remplacer dans l'équation des gaz parfaits V par (V-b), b étant le volume propre des molécules appelé co-volume.

La seconde correction consiste à tenir compte des forces d'attraction entre les molécules. En effet, les molécules entourées par d'autres molécules sont dans un champ uniforme, tandis que les molécules au voisinage de la paroi du récipient ou heurtant celle-ci sont attirées vers le centre de la masse gazeuse. Ceci tend à diminuer la pression par rapport à celle qui serait exercée par les molécules en l'absence de forces attractives de ce genre. Van der Waals a démontré que cette pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire V: $P_i = a/V^2$. Il convient donc de remplacer dans l'équation des gaz parfaits la pression P par (P+P_i), la pression interne constituant le terme attractif de l'équation d'état (Moore,1965).

C'est par ce mode de raisonnement que Van der Waals a établi, en 1873, sa célèbre équation d'état:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (2.2)$$

ou

$$P = RT/(V - b) - a/V^2 \quad (2.3)$$

Van der Waals a constaté que l'isotherme critique du diagramme P-V présente une tangente horizontale (dérivée première nulle) et un point d'inflexion (dérivée seconde nulle) au point critique (P_c, V_c) (figure 2.1). Ceci s'exprime par:

$$(\partial P / \partial V)_{T=T_c} = 0 \quad (2.4)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_{T=T_c} = 0 \quad (2.5)$$

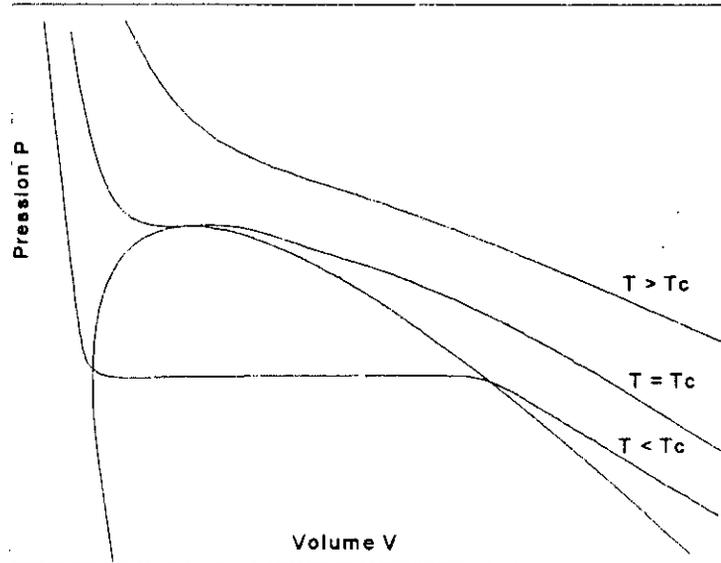


figure 2.1 - Diagramme P-V type d'un corps pur

Les équations (2.4) et (2.5) forment un système à deux inconnues: a et b. La résolution de ce système donne:

$$a = 0.42748 (RT_c)^2 / P_c \quad (2.6)$$

$$b = 0.08664 (RT_c) / P_c \quad (2.7)$$

L'équation d'état de Van der Waals (VDW) est la première équation d'état appliquée aux deux phases liquide et vapeur. Elle fournit une relation suffisamment précise entre les valeurs de pression, de volume et de température pour les gaz, quand on ne s'éloigne que modérément de l'état parfait. Si elle est utilisée pour des gaz nettement éloignés de l'état parfait, elle donne une description correcte (au moins qualitative) du comportement P-V-T de la phase liquide et de la phase vapeur. Cependant, l'équation d'état de VDW n'est pas assez précise pour être utilisée dans les calculs de conception. C'est à partir de cette équation désormais classique de VDW qu'ont été établies de nombreuses variantes d'équations d'état. Ces dernières sont classées en deux types: cubiques et non-cubiques. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons aux équations d'état cubiques.

2.3 Equations d'état cubiques

Une équation d'état est dite cubique lorsqu'elle peut se mettre sous la forme générale établie par Schmidt et Wenzel (1980):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (2.8)$$

où
$$a = a_c \alpha = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.9)$$

$$b = \Omega_b (RT_c) / P_c \quad (2.10)$$

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

$$Z^3 - (1 + B - uB) Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2) Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (2.11)$$

$$\text{où} \quad A = a P / (RT)^2 \quad (2.12)$$

$$B = b P / (RT) \quad (2.13)$$

Une équation d'état cubique est la forme la plus simple pour représenter une relation P-V-T des deux phases liquide et vapeur. Ces équations sont faciles à mettre en oeuvre. De plus, leurs résolutions peuvent être effectuées à l'aide de méthodes rapides et précises, sans aucune ambiguïté dans le choix des racines, ce qui constitue un avantage par rapport aux équations d'état plus complexes (Soave, 1984).

Nous essayerons de citer les équations d'état les plus connues.

2.3.1 Equation d'état de Redlich-Kwong

La première équation d'état cubique qui a été appliquée avec succès pour le calcul des propriétés thermodynamiques de la phase vapeur est celle proposée par Redlich-Kwong (RK) (1949). L'expression de l'équation RK est:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (2.14)$$

où

$$a = 0.42748 (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.15)$$

$$b = 0.08664 (RT_c) / P_c \quad (2.16)$$

$$\alpha = T_r^{-0.5} \quad (2.17)$$

L'équation d'état RK décrit correctement le comportement de la phase gazeuse, d'où son application pour le calcul des installations de traitement des gaz. Cependant, elle ne donne pas de bons résultats pour 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,...).

2.3.2 Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong

Soave, en 1972, a modifié l'équation d'état de Redlich-Kwong par l'introduction d'un terme α , qui tient compte non seulement de l'influence de la température, mais aussi de la nature du fluide par l'intermédiaire du facteur acentrique. L'expression de l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) est la suivante:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (2.18)$$

avec

$$a = 0.42748 (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.19)$$

$$b = 0.08664 (RT_c) / P_c \quad (2.20)$$

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.21)$$

$$m = 0.478 + 1.574\omega - 0.175\omega^2 \quad (2.22)$$

La nouvelle fonction α a amélioré la précision de l'équation RK originelle et a permis son application pour le calcul des propriétés thermodynamiques de la phase liquide. Cependant, l'équation d'état SRK prédit la densité liquide avec des écarts importants allant jusqu'à 27 % dans la région critique (Peng et Robinson, 1976).

2.3.3 Equation d'état de Peng-Robinson

Les équations d'état RK et SRK sous-estiment la densité liquide et présentent une valeur du facteur de compressibilité critique Z_c universelle (1/3) assez élevée par rapport au Z_c moyen des hydrocarbures, qui est de 0.29.

L'équation d'état de Peng-Robinson (PR). (1976) a été proposée pour pallier à cet inconvénient. L'équation s'écrit:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.23)$$

avec

$$a = 0.457235 (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.24)$$

$$b = 0.077796 (RT_c) / P_c \quad (2.25)$$

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.26)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (2.27)$$

L'équation d'état PR présente un Z_c de 0.307 qui approche mieux la réalité. La prédiction de la densité liquide a aussi été améliorée. En effet, les écarts varient entre 5 % pour des températures réduites inférieures à 0.65 et 15 % au voisinage du point critique (Peng et Robinson, 1976).

2.3.4 Equation d'Harmens et Knapp

Harmens et Knapp (1980) proposent une nouvelle équation d'état basée sur:

- La modification de la forme de l'équation d'état pour la rendre plus flexible par l'introduction d'un troisième paramètre u .
- La modification de l'expression de α pour couvrir un plus large domaine de température.
- L'introduction d'un quatrième paramètre qui est le pseudo-facteur de compressibilité critique variable:

$$\xi = (P_c V_c^{calc}) / (RT_c) \quad (2.28)$$

L'expression de l'équation d'état est:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + (1-u)b^2} \quad (2.29)$$

$$a = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.30)$$

$$b = \Omega_b (RT_c) / P_c \quad (2.31)$$

$$u = 1 + (1 - 3\xi) / (\beta\xi) \quad (2.32)$$

$$\Omega_a = 1 - 3\xi + 3\xi^2 + \beta\xi(3 - 6\xi + \beta\xi) \quad (2.33)$$

$$\Omega_b = \beta\xi \quad (2.34)$$

$$\xi = 0.3211 - 0.08\omega + 0.0384\omega^2 \quad (2.35)$$

$$\beta = 0.1077 + 0.76405\xi - 1.2428\xi^2 + 0.9621\xi^3 \quad (2.36)$$

$$\alpha = (1 + A(1 - T_r^{0.5}) - B(1 - T_r^{-1}))^2 \quad (2.37)$$

$\omega \leq 0.2$

$$A = 0.50 + 0.27767\omega + 2.1722\omega^2 \quad (2.38)$$

$$B = -0.022 + 0.338\omega - 0.845\omega^2 \quad (2.39)$$

$\omega \geq 0.2$

$$A = 0.41311 + 1.14657\omega \quad (2.40)$$

$$B = 0.0118 \quad (2.41)$$

2.3.5 Equation d'état de Soave-Van der Waals

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

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.42)$$

avec

$$a = 0.42188 (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.43)$$

$$b = 0.125 (RT_c) / P_c \quad (2.44)$$

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.45)$$

$$m = 0.4998 + 1.5928 \omega - 0.19563 \omega^2 + 0.025 \omega^3 \quad (2.46)$$

L'introduction d'un terme attractif variable avec la température a permis à une équation aussi simple que celle de VDW de reproduire de manière précise la tension de vapeur des composés polaires et apolaires (Soave, 1984).

2.3.6 Equations d'état RK et PR généralisées

Twu et coll. (1995a, 1995b) ont proposé d'exprimer la fonction α des équations d'état RK et PR selon la loi des états correspondants:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.47)$$

La variation des fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite est donnée par:

$$\alpha = T_r^a \exp(b(1 - T_r^c)) \quad (2.48)$$

Dans le cas de l'équation de PR:

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} \exp(0.125283(1 - T_r^{1.77634})) \quad (2.49)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} \exp(0.511614(1 - T_r^{2.20517})) \quad (2.50)$$

Dans le cas de l'équation de RK:

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.201158} \exp(0.141599(1 - T_r^{2.29528})) \quad (2.51)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.660145} \exp(0.500315(1 - T_r^{2.63165})) \quad (2.52)$$

La fonction α est linéaire en fonction du facteur acentrique, ce qui permet son extrapolation aux hydrocarbures lourds, aux fractions pétrolières et aux condensats. Les nouvelles équations d'état RK et PR généralisées reproduisent les tensions de vapeur avec une précision inférieure à 1 % pour des températures réduites allant de 0.5 jusqu'à 1.0 (Twu et coll., 1995b).

2.3.7 Equation d'état de Adachi-Lu-Sugie

L'équation d'Adachi-Lu-Sugie (1983) (ALS) est de la forme:

$$P = \frac{RT}{V-b_1} - \frac{a}{(V-b_2)(V+b_3)} \quad (2.53)$$

avec

$$a = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.54)$$

$$b_1 = \Omega_{b1} (RT_c) / P_c \quad (2.55)$$

$$b_2 = \Omega_{b2} (RT_c) / P_c \quad (2.56)$$

$$b_3 = \Omega_{b3} (RT_c)/P_c \quad (2.57)$$

$$\Omega_a = 0.44869 + 0.04024\omega + 0.01111\omega^2 - 0.00576\omega^3 \quad (2.58)$$

$$\Omega_{b1} = 0.08974 - 0.03452\omega + 0.0033\omega^2 \quad (2.59)$$

$$\Omega_{b2} = 0.03686 + 0.00405\omega - 0.01073\omega^2 + 0.00157\omega^3 \quad (2.60)$$

$$\Omega_{b3} = 0.15400 + 0.14122\omega - 0.00272\omega^2 - 0.00484\omega^3 \quad (2.61)$$

$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.62)$$

$$m = 0.4070 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2 \quad (2.63)$$

Adachi et coll. (1984) ont comparé l'équation ALS à dix autres équations d'état cubiques, il en ressort que cette équation est globalement plus performante lors du calcul de la tension de vapeur ainsi que de la densité en phase gazeuses et liquide.

2.3.8 Equation d'état de Jan-Tsai

Jan et Tsai ont établi une équation d'état (1991) (JT) à quatre paramètres qui s'exprime par:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (2.8)$$

où a est fonction de la température et u, w et b sont indépendants de la température.

$$a = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c \alpha \quad (2.64)$$

$$b = \Omega_b (RT_c) / P_c \quad (2.65)$$

$$\Omega_b = (1 - 3\xi) / (u - 1) \quad (2.66)$$

$$w = -u(\Omega_b + 1) - \xi^2 (3 - \xi/\Omega_b) / \Omega_b \quad (2.67)$$

$$\Omega_a = 3\xi^2 + (u - w) \Omega_b^2 + u\Omega_b \quad (2.68)$$

$$u = (2.277/Z_c) - 5.975 \quad (2.69)$$

$$\xi = 0.0889 + 0.750 Z_c \quad (2.70)$$

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

$$\alpha = (1 + m \ln T_r)^2 \quad (2.71)$$

$$m = -0.3936 - 0.6353\omega + 0.1132\omega^2 + 0.07673Z_c^{-1} \quad (2.72)$$

Les relations P-V-T, les pressions de vapeur, les volumes et les enthalpies de vaporisation ont été calculés pour diverses substances. Les comparaisons entre les résultats calculés et les données expérimentales montrent que cette équation d'état est excellente (Jan et Tsai, 1991).

3. APPLICATIONS DES EQUATIONS D'ETAT

Les équations d'état cubiques sont, en général, établies à partir des données expérimentales des corps purs. Leurs applications peuvent être étendues aux mélanges ainsi qu'aux fractions pétrolières. Cependant, ces applications nécessitent une règle de mélange, en plus d'une méthode de caractérisation dans le cas des fractions pétrolières.

Avant de donner les expressions des fonctions thermodynamiques établies à partir des équations d'état cubiques, nous allons introduire quelques règles de mélanges ainsi que deux méthodes de caractérisation des fractions pétrolières.

3.1 Règles de mélange appliquées aux équations d'état cubiques

Les différentes équations d'état cubiques que nous avons citées précédemment ont été développées à partir de la connaissance des propriétés des corps purs. Dans le cas des mélanges de compositions connues, il est nécessaire de faire appel à une règle de mélange permettant de calculer les propriétés moyennes du mélange. Nous donnerons les règles de mélange les plus usuelles.

3.1.1 Règle de mélange conventionnelle

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 des mélanges par:

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

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.2)$$

Le coefficient k_{ij} est un coefficient d'interaction de la molécule i avec la molécule j . Ce coefficient est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i - j . Dans le cas de mélange d'hydrocarbures, les coefficients k_{ij} peuvent être considérés nuls, et la règle de mélange devient:

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^N x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (3.3)$$

Dans le mélange de composés fortement polaires, cette règle n'est plus applicable.

3.1.2 Règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid

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

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left[(a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b_m}{VRT} (x_i \lambda_{ij} + x_j \lambda_{ji}) \right] \quad (3.4)$$

avec

$$\lambda_{ij} = -\lambda_{ji} \quad (3.5)$$

3.1.3 Règle de mélange de Huron-Vidal

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

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} - c b_m \frac{g_{ij\infty}^{E(R)}}{x_i x_j} \right] \quad (3.6)$$

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

L'énergie libre d'excès à pression infinie peut être calculée par l'équation de Renon-Prausnitz (NRTL).

3.2 Méthodes de caractérisation des fractions pétrolières

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

3.2.1 Méthode de caractérisation d'Edmister

Une méthode de caractérisation de la fraction C_7+ est donnée par Edmister (1988). Cette méthode repose sur la connaissance de la TBP molaire (température d'ébullition et densité) de la fraction considérée. Cette caractérisation s'effectue selon la procédure suivante:

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

$$h = 1/n \quad (3.7)$$

$$x_1 = x_n = h/3 \quad (3.8)$$

$$x_i = (h/3)(3 + (-1)^i) \quad \text{pour } 2 \leq i \leq (n-1) \quad (3.9)$$

avec

x_i : fraction molaire du pseudo-composé i .

h : largeur du pseudo-composé modèle.

n : nombre de pseudo-composés.

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

- Ces deux propriétés sont utilisées pour calculer les facteurs acentriques et propriétés critiques des pseudo-composés par des corrélations telles que Lee-Kesler (1976) et Thomassen et al. (1986).

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

3.2.2 Méthode de caractérisation de Pedersen, Thomassen et Fredenslund

Pedersen et coll. (1989) proposent une méthode de caractérisation des fractions distillables. Ces fractions sont issues de la distillation TBP. Les intervalles de distillation sont choisis de façon à ce que la majorité des hydrocarbures de même nombre d'atomes de carbone se retrouvent au sein d'une même fraction. Les coupes ainsi obtenues sont appelées fractions à nombre d'atomes de carbone défini.

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

En ce qui concerne les coefficients d'interaction binaires, ils sont considérés comme nuls dans le cas d'interactions entre hydrocarbures et pour des interactions d'hydrocarbures avec des non-hydrocarbures, les valeurs des coefficients d'interaction sont données par Pedersen et coll. (1989). Dans le cas des fractions C_{7+} , les coefficients d'interaction binaire sont égaux à ceux du C_6 avec les non-hydrocarbures.

La méthode de Pedersen et coll. (1989) permet une caractérisation plus exhaustive des fractions pétrolières par rapport à la méthode d'Edmister.

3.3 Estimation des propriétés thermodynamiques par les équations d'état cubiques

Les propriétés thermodynamiques des mélanges peuvent être calculées à partir des équations d'état. Nous présentons dans ce qui suit 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 cubiques (équation (2.8)), 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 (1.33)), il est possible de déduire les expressions suivantes:

- Enthalpie résiduelle

$$\left(\frac{H - H^*}{RT}\right) = (Z - 1) + A \left(1 - \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T}\right) \times Q \quad (3.10)$$

- Entropie résiduelle

$$\left(\frac{S - S_0^*}{R}\right) + \ln \frac{P}{P_0} = \ln(Z - B) - A \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T} \times Q \quad (3.11)$$

- Energie libre de Gibbs résiduelle

$$\left(\frac{G - G_0^*}{RT}\right) - \ln \frac{P}{P_0} = (Z - 1) - \ln(Z - B) + A \times Q \quad (3.12)$$

- Energie interne résiduelle

$$\left(\frac{U - U^*}{RT}\right) = A \left(1 - \frac{T}{a_m} \frac{\partial a_m}{\partial T}\right) \times Q \quad (3.13)$$

- Energie libre de Helmholtz résiduelle

$$\left(\frac{F - F_0^*}{RT}\right) - \ln \frac{P}{P_0} = -\ln(Z - B) + A \times Q \quad (3.14)$$

- Coefficient de fugacité

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

avec

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

$$\frac{b_i}{b_m} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_{j=1}^N x_j T_{cj}/P_{cj}}$$

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

$$q = 4w - u^2$$

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

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

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

Dans le domaine du génie chimique, la plupart des opérations unitaires telles que l'absorption, la distillation et l'extraction sont basées sur les équilibres liquide-vapeur.

La conception de telles opérations nécessitent l'évaluation des coefficients d'équilibre. Ces derniers peuvent être calculés par les équations d'état cubiques.

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

4.1 Le point de bulle

Le point de bulle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur quand le système passe de l'état de liquide refroidi à l'état de liquide saturé; si x_i et y_i représentent la composition du constituant i dans les phases liquide et vapeur respectivement, la relation entre ces deux grandeurs est la suivante:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i = 1 \quad (4.1)$$

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

$$K_i = y_i/x_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V \quad i = 1, \dots, N \quad (4.2)$$

Le calcul du point de bulle est la détermination de la pression (ou de la température) de bulle et le vecteur de composition y de la phase vapeur connaissant la composition x de la phase liquide. Ce point de bulle correspond à un taux de vaporisation égal à zéro.

4.2 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; si x_i et y_i représentent la composition du constituant i dans les phases liquide et vapeur respectivement, la relation entre ces deux grandeurs est la suivante:

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N (y_i / K_i) = 1 \quad (4.3)$$

Le calcul du point de rosée est la détermination de la pression (ou de la température) de rosée et le vecteur de composition x de la phase liquide connaissant la composition y de la phase de vapeur. Ce point de rosée correspond à un taux de vaporisation égal à un.

4.3 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.

4.4 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 4.1 présente les différents types de calculs d'équilibre qui peuvent être effectués:

Tableau 4.1: Les différents types de calcul d'équilibre

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

V/F : taux de vaporisation;

T : température;

P : pression;

x : vecteur de composition de la phase liquide;

y : vecteur de composition de la phase vapeur.

4.5 Calcul du flash isotherme

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

4.5.1 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:

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

3. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (2.11)), deux fois de suite :

- une première fois par rapport à x pour calculer Z_L .

- une seconde fois par rapport à y pour calculer Z_V .

4. Calcul des coefficients de fugacité ϕ_i^L et ϕ_i^V à partir de l'équation (3.15)

5. Calcul des coefficients d'équilibre : $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$.

6. Calcul des compositions :

$$x_i = z_i / (K_i + L/F(1 - K_i)) \quad (4.3)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (4.4)$$

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 (4.5) par rapport à L/F par une méthode itérative telle que la méthode de Newton-Raphson :

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum z_i (K_i - 1) / (K_i + L/F(1 - K_i)) = 0 \quad (4.5)$$

8. Retour à l'étape 3.

9. Imprimer L/F, x et y.

10. Fin

4.6 Calcul de la pression de bulle

Le calcul de la pression de bulle consiste à déterminer la pression et la composition de la première bulle formée connaissant la température et la composition de la charge liquide.

4.6.1 Algorithme de calcul de la pression de bulle

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

$$K_i = P_{ci}/P \exp(5.3727(1 + \omega_i)(1 - T_c/T)) \quad i=1, \dots, N \quad (4.6)$$

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

$$y_i = K_i x_i$$

4. Normalisation de la composition de la phase vapeur:

$$S_1 = \sum y_i$$

$$y_i = y_i / S_1$$

5. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (2.11)), deux fois de suite:

- une première fois par rapport à x pour calculer Z_L .
- une seconde fois par rapport à y pour calculer Z_V .

6. Calcul des coefficients d'équilibre par l'équation d'état cubique: $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$.

7. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des nouveaux coefficients d'équilibre:

$$y_i = K_i x_i$$

8. Calcul de la nouvelle somme $S_2 = \sum y_i$.

9. Si $|S_1 - S_2| \geq \text{Tolérance}$, aller à l'étape 4.

10. Si $|S_2 - 1| \geq \text{Tolérance}$, calculer la nouvelle pression $P = P S_2$ puis aller à l'étape 2.

11. Imprimer P et y.

12. Fin.

4.7 Calcul de la pression de rosée

Le calcul de la pression de rosée consiste à déterminer la pression et la composition de la première goutte formée connaissant la température et la composition de la charge vapeur.

4.7.1 Algorithme de calcul de la pression de rosée

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

$$K_i = P_{ci}/P \exp(5.3727(1 + \omega_i)(1 - T_c/T)) \quad (4.6)$$

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

$$x_i = y_i / K_i$$

4. Normalisation de la composition de la phase liquide:

$$S_1 = \sum x_i$$

$$x_i = x_i / S_1$$

5. Résolution de l'équation cubique en Z (équation (2.11)), deux fois de suite:

- une première fois par rapport à x pour calculer Z_L .
- une seconde fois par rapport à y pour calculer Z_V .

6. Calcul des coefficients d'équilibre par l'équation d'état cubique: $K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^V$.

7. Calcul de la composition de la phase liquide à partir des nouveaux coefficients d'équilibre:

$$x_i = y_i / K_i$$

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

9. Si $|S_1 - S_2| \geq \text{Tolérance}$, aller à l'étape 4.

10. Si $|S_2 - 1| \geq \text{Tolérance}$, calculer la nouvelle pression $P = P / S_2$ puis aller à l'étape 2.

11. Imprimer P et x.

12. Fin.

PARTIE NUMERIQUE

5. EQUATIONS D'ETAT COUPLEES A LA METHODE DE CONTRIBUTION DE GROUPE

La méthode de contribution de groupe est une méthode de calcul des propriétés physiques ou thermodynamiques des corps purs à partir de la contribution des groupements chimiques élémentaires constituant les molécules. Nous avons étendu l'utilisation de cette méthode aux équations d'état. Les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson ont leur paramètre α exprimé en fonction de la température réduite et du facteur acentrique. Une nouvelle approche qui consiste à exprimer le facteur α des équations d'état SRK et PR en fonction de la température réduite et du nombre d'atomes de carbone a été proposée par Sator-Chitour (1997). Son étude a porté sur trois familles d'hydrocarbures, les n-alcanes, les n-alkylbenzènes et les n-alkylcyclohexanes, et a permis d'améliorer les prédictions de la tension de vapeur. Les nouvelles équations établies sont SRKCG3 et PRCG3

Nous proposons de compléter cette étude pour deux familles d'hydrocarbures, les iso-paraffines et les n-alkylcyclopentanes.

5.1 Equations d'état de RK et PR couplées à la contribution de groupe

Nous avons considéré deux familles d'hydrocarbures: les n-alkylcyclopentanes (du C₅ au C₂₀) et les iso-paraffines (du C₄ au C₂₀). Les données (propriétés critiques et facteur acentrique) sont recueillies de la banque de données de Reid et coll. (1988) ou estimées par différentes méthodes: Joback et Reid (1984), Constantinou et coll. (1995) et Riazi et Al-Sahaf (1995).

La détermination du paramètre α repose aussi sur la connaissance de données de tension de vapeur. Pour cela, nous avons choisi l'équation de Twu et coll (1994), car elle est applicable du point triple au point critique ainsi qu'aux hydrocarbures lourds.

L'élaboration de la fonction $\alpha(T_r, N)$ pour l'équation de Redlich-Kwong se fait selon les étapes suivantes:

1. Nous déterminons la valeur de la fonction α pour chaque hydrocarbure entre $T_r=0.3$ et $T_r=1.0$ avec un incrément de 0.01.

2. Nous proposons d'exprimer la fonction α selon la forme établie par Soave (équation(2.21)), ce qui permet de calculer le paramètre m à partir de :

$$m = (\alpha^{0.5} - 1)/(1 - T_r^{0.5}) \quad (5.1)$$

Le paramètre m est de cette façon calculé pour tous les hydrocarbures aux températures réduites considérées. La figure 5.1 illustre la variation du paramètre m avec la température réduite pour deux hydrocarbures.

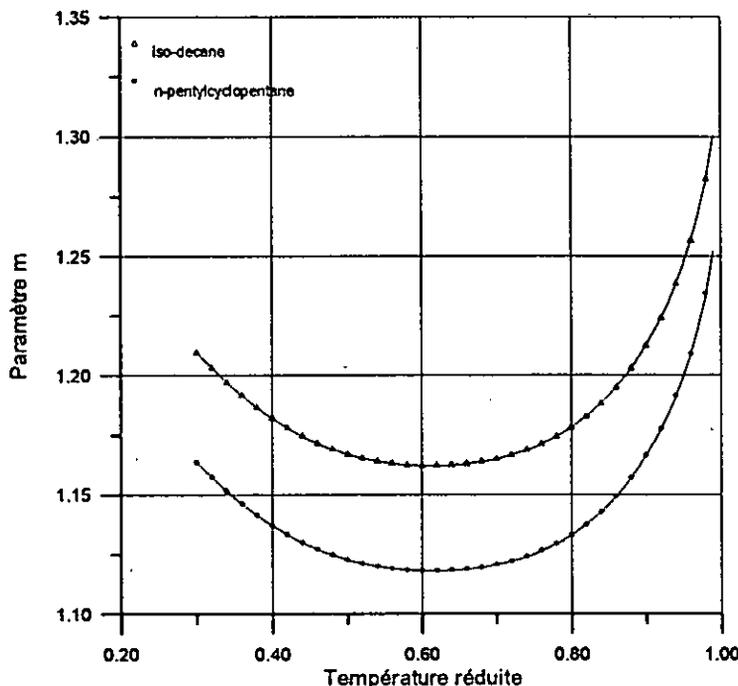


Figure 5.1- Variation du paramètre m avec la température réduite

3. Pour chaque hydrocarbure, nous proposons de modéliser le paramètre m en fonction de la température réduite selon un polynôme d'ordre quatre tel que:

$$m = m_0 + m_1 T_r + m_2 T_r^2 + m_3 T_r^3 + m_4 T_r^4 \tag{5.2}$$

Quelques valeurs des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: Quelques valeurs des paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 pour quelques hydrocarbures

Hydrocarbure	N	m_0	m_1	m_2	m_3	m_4
iso-pentane	5	1.20706	-2.54127	6.43133	-7.33259	3.17806
iso-décane	10	1.68841	-3.26048	7.87306	-8.74137	3.74314
iso-pentadécane	15	2.05731	-3.70166	8.67642	-9.40083	3.99467
iso-eicosane	20	2.36180	-3.88299	8.83133	-9.32099	3.95415
cyclopentane	5	1.13704	-2.43395	6.21625	-7.11142	3.08648
n-pentylcyclopentane	10	1.62759	-3.17335	7.70035	-8.58028	3.67987
n-décylcyclopentane	15	2.03520	-3.67905	8.63867	-9.37454	3.98484
n-pentadécylcyclopentane	20	2.30493	-3.85057	8.81141	-9.35305	3.96955

4. La dernière étape consiste à exprimer les paramètres m_0, m_1, m_2, m_3 et m_4 en fonction du nombre d'atomes de carbone N de chaque série homologue d'hydrocarbures. Pour cela, nous avons choisi un polynôme d'ordre trois :

$$m_i = m_{i1} + m_{i2} N + m_{i3} N^2 + m_{i4} N^3 \quad i=0, \dots, 4 \tag{5.3}$$

Les paramètres de l'équation (5.3) pour les iso-paraffines et les n-alkylcyclopentanes sont présentés dans les tableaux 5.2 et 5.3 respectivement.

Tableau 5.2: Coefficients des paramètres m_0 , m_1 , m_2 , m_3 et m_4 de l'équation SRKCG3 pour les iso-paraffines

i	m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{i4}
0	0.574395	0.149562	-0.00458742	$7.95725 \cdot 10^{-5}$
1	-1.53587	-0.24046	0.00736698	$-6.11565 \cdot 10^{-5}$
2	4.38456	0.490292	-0.0147083	$6.58823 \cdot 10^{-5}$
3	-5.17831	-0.52809	0.0180815	$-10.1524 \cdot 10^{-5}$
4	2.27957	0.223389	-0.00831974	$6.67225 \cdot 10^{-5}$

Tableau 5.3: Coefficients des paramètres m_0 , m_1 , m_2 , m_3 et m_4 de l'équation SRKCG3 pour les n-alkylcyclopentanes

i	m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{i4}
0	0.53449	0.122994	-0.00109007	$-3.33962 \cdot 10^{-5}$
1	-1.46834	-0.199116	0.00186081	$10.9298 \cdot 10^{-5}$
2	4.23911	0.407765	-0.00365679	$-26.9905 \cdot 10^{-5}$
3	-4.97789	-0.459601	0.00813908	$19.9699 \cdot 10^{-5}$
4	2.18597	0.198913	-0.00454185	$-4.90727 \cdot 10^{-5}$

En suivant la même procédure que pour l'équation d'état de Redlich-Kwong, nous avons exprimé le paramètre m de l'équation d'état de Peng-Robinson en fonction de la température réduite et du nombre d'atomes de carbone pour les iso-paraffines et les n-alkylcyclopentanes. Les coefficients de l'équation (5.3) sont présentés dans les tableaux 5.4 et 5.5.

Tableau 5.4: Coefficients des paramètres m_0 , m_1 , m_2 , m_3 et m_4 de l'équation PRCG3 pour les iso-paraffines

i	m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{i4}
0	0.514785	0.142161	-0.00428937	$7.10129 \cdot 10^{-5}$
1	-1.54817	-0.216522	0.00627793	$-2.07826 \cdot 10^{-5}$
2	4.27385	0.421902	0.0118037	$-4.32963 \cdot 10^{-5}$
3	-5.04865	-0.44385	0.014704	$2.66734 \cdot 10^{-5}$
4	2.19817	0.182184	-0.00682451	$1.03871 \cdot 10^{-5}$

Tableau 5.5: Coefficients des paramètres m_0 , m_1 , m_2 , m_3 et m_4 de l'équation PRCG3 pour les n-alkylcyclopentanes

i	m_{i1}	m_{i2}	m_{i3}	m_{i4}
0	0.467639	0.120003	-0.00127957	$-2.655 \cdot 10^{-5}$
1	-1.42382	-0.200959	0.00349984	$-6.43379 \cdot 10^{-5}$
2	3.90873	0.436535	0.0112513	$-5.04053 \cdot 10^{-5}$
3	-4.69725	-0.450232	0.01227139	$-7.90134 \cdot 10^{-5}$
4	2.04623	0.189266	-0.00642036	$3.90975 \cdot 10^{-5}$

5.2 Application des équations d'état SRKCG3 et PRCG3

5.2.1 Calcul de la tension de vapeur

Nous avons utilisé les nouvelles équations d'état pour le calcul de la tension de vapeur, du point triple au point critique, pour les deux familles d'hydrocarbures considérées. Pour comparer nos résultats, nous avons choisi comme référence l'équation de Wagner recommandée par Reid et coll. (1988). Cette équation possède des coefficients optimisés pour chaque hydrocarbure permettant de bien reproduire la tension de vapeur. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.6

Tableau 5.6: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur.

Hydrocarbure	Points	SRKCG3	SRK	PRCG3	PR
iso-butane	60	0.75	1.31	0.75	2.52
iso-pentane	52	1.29	1.37	1.29	0.98
iso-hexane	52	0.97	1.20	0.96	1.07
iso-heptane	57	0.72	1.32	0.72	2.29
iso-octane	55	0.82	1.30	0.82	2.16
cyclopentane	44	1.45	0.34	1.41	0.90
méthylcyclopentane	46	0.70	0.92	0.90	0.72
éthylcyclopentane	47	2.58	1.57	2.72	0.95
n-propylcyclopentane	46	9.19	9.66	9.21	9.37
moyenne	459	1.94	2.04	1.97	2.30

A partir du tableau 5.6, nous constatons que les nouvelles équations d'état SRKCG3 et PRCG3 estiment mieux la tension de vapeur que les équations originelles. En effet, les équations couplées à la contribution de groupe sont équivalentes avec des écarts de 1.94 % et 1.97 % pour SRKCG3 et PRCG3 respectivement, contre 2.04 % pour SRK et 2.30 % pour PR.

5.2.2 Calcul d'enthalpie et d'entropie de vaporisation

Nous avons utilisé les nouvelles équations d'état pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation à la température d'ébullition et à 298 K. Nous avons comparé les valeurs calculées aux données expérimentales prises de l'API projet 44 (1977). Les résultats sont donnés dans les tableaux 5.7 et 5.8.

Tableau 5.7: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation pour les iso-paraffines

Propriété	SRKCG3	SRK	PRCG3	PR
$\Delta H_{vap}(T_{eb})$	1.40	2.50	1.37	1.96
$\Delta H_{vap}(298\text{ K})$	1.90	1.11	1.83	1.37
$\Delta S_{vap}(T_{eb})$	1.36	1.86	1.30	1.34
$\Delta S_{vap}(298\text{ K})$	1.64	2.84	1.56	3.06
moyenne	1.57	2.08	1.51	1.93

Tableau 5.8: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation pour les n-alkylcyclopentanes

Propriété	SRKCG3	SRK	PRCG3	PR
$\Delta H_{\text{vap}} (T_{\text{cb}})$	2.00	2.71	1.54	1.50
$\Delta H_{\text{vap}} (298 \text{ K})$	0.85	1.94	0.85	4.56
$\Delta S_{\text{vap}} (T_{\text{cb}})$	2.01	2.71	1.54	1.50
$\Delta S_{\text{vap}} (298 \text{ K})$	0.85	1.95	0.85	4.45
moyenne	1.43	2.33	1.19	3.00

A partir des tableaux 5.7 et 5.8, nous constatons que les nouvelles équations d'état SRKCG3 et PRCG3 ont permis d'améliorer le calcul des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation pour les deux familles d'hydrocarbures: les iso-paraffines et les n-alkylcyclopentanes.

5.3 Conclusion

Cette partie du travail consiste à coupler la méthode de contribution de groupe à deux équations d'état cubiques: Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong. Le principe de cette approche est de coupler la contribution de groupe au paramètre m en l'exprimant en fonction du nombre d'atomes de carbone (contribution du groupement $-\text{CH}_2-$). De plus, ce paramètre m a été considéré fonction de la température réduite.

Cette modification a permis d'améliorer les prédictions de propriétés thermodynamiques telles que la tension de vapeur ainsi que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation.

Ce modèle bien que donnant de bons résultats nécessite la connaissance de la nature chimique de l'hydrocarbure. Pour cela, nous avons tenté de proposer un modèle qui ne fasse pas référence à la famille chimique. Ceci fait l'objet de la suite de notre étude.

6. EQUATIONS D'ETAT GENERALISEES

Twu et coll. (1995a,1995b) ont proposé de modifier la fonction alpha des équations d'état cubiques de Peng-Robinson et Redlich-Kwong pour améliorer les prédictions de la tension de vapeur. Pour cela, ils ont présenté une nouvelle approche en exprimant la fonction alpha selon la loi des états correspondants. Sachant que le principe des états correspondants permet de prédire les propriétés de différentes substances à partir de celles d'un nombre restreint de composés, Twu et coll. ont cherché un moyen pour appliquer ce principe au paramètre alpha.

En représentant α en fonction du facteur acentrique, Twu et coll. ont constaté que pour les deux équations d'état PR et RK, on obtient une série de droites dont la pente varie avec la température réduite. Ils ont donc proposé d'exprimer la fonction alpha sous la forme suivante:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.47)$$

$\alpha^{(0)}$ correspond au fluide simple ($\omega=0$) et $\alpha^{(1)}$ correspond au fluide hypothétique ayant un facteur acentrique égal à 1. Le terme $(\alpha^{(1)}-\alpha^{(0)})$ représente la déviation par rapport à la molécule parfaitement sphérique.

L'avantage de la linéarité de α en fonction du facteur acentrique ω est la possibilité d'extrapolation aux hydrocarbures lourds (valeurs élevées de ω), aux fractions pétrolières et aux condensats (Twu et coll., 1995a).

La forme mathématique adoptée par Twu et coll. pour les fonctions $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ est la suivante:

$$\alpha^{(0),(1)} = T_r^a \exp(b(1-T_r^c)) \quad (2.48)$$

Cette forme a permis de mieux reproduire la tension de vapeur du point triple au point critique aussi bien pour les hydrocarbures lourds que légers.

Nous allons suivre la même procédure que celle utilisée par Twu et coll. pour établir la fonction α . Cependant, nous proposons de modifier la forme mathématique des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ afin de mieux reproduire les propriétés thermodynamiques.

6.1 Méthode de développement d'une fonction généralisée de α

Nous avons développé une fonction généralisée de α pour les trois équations d'état cubiques VDW, RK et PR. Les nouvelles équations d'état Van der Waals généralisée (VDWG), Redlich-Kwong généralisée (RKG) et Peng-Robinson généralisée (PRG), ont été établies à partir des propriétés des n-alcane allant du méthane au n-eicosane, car ils présentent une large variation du facteur acentrique, allant de 0.0115 pour le méthane à 0.9079 pour le n-eicosane. Les propriétés critiques et le facteur acentrique de ces hydrocarbures proviennent de la banque de données du DIPPR (Daubert et Danner,1995). La détermination du paramètre α repose aussi sur la connaissance de données de tensions de vapeur. Pour cela, nous avons choisi l'équation de tension de vapeur de Twu et coll. (1994) car elle est exprimée selon la loi des états correspondants et elle reproduit de manière fiable cette propriété (annexe B).

L'élaboration de la fonction $\alpha(T_r, \omega)$ se fait selon les étapes suivantes:

1. Le long de la courbe de saturation, la pression de vapeur réduite P_r est dépendante de la température réduite T_r . Ainsi, pour une valeur donnée de T_r , α devient le seul paramètre à ajuster pour satisfaire la condition d'équilibre des phases liquide et vapeur:

$$f^l = f^v \quad (6.1)$$

La résolution de cette équation peut être effectuée à l'aide d'une méthode itérative telle que la méthode de Newton-Raphson (annexe A).

Pour chaque hydrocarbure, la valeur de α est calculée pour des températures réduites comprises entre 0.3 et 1.0 avec un incrément de 0.02. Les points en dessous du point triple sont obtenus par extrapolation. Quelques valeurs de α pour certains constituants sont données dans les tableaux 6.1, 6.2 et 6.3.

Tableau 6.1: Quelques valeurs de alpha pour l'équation d'état VDWG

Constituant	ω	Tr=0.3	Tr=0.5	Tr=0.7	Tr=0.9
méthane	0.0115	1.480729	1.309367	1.176398	1.059092
butane	0.2002	1.880698	1.526347	1.282490	1.089796
octane	0.3996	2.298199	1.751841	1.394171	1.122353
dodécane	0.5764	2.665528	1.949196	1.492685	1.151303
hexadécane	0.7174	2.957099	2.105199	1.570854	1.174441
eicosane	0.9079	3.349549	2.314380	1.675872	1.205642
argon	0.0001	1.458274	1.297176	1.170488	1.057387
benzène	0.212	1.905527	1.539791	1.289113	1.091720
cyclohexane	0.212	1.905527	1.539791	1.289113	1.091720
cyclopentane	0.196	1.871857	1.521558	1.280132	1.089112

Tableau 6.2: Quelques valeurs de alpha pour l'équation d'état RKG

Constituant	ω	Tr=0.3	Tr=0.5	Tr=0.7	Tr=0.9
méthane	0.0115	1.464793	1.298012	1.169260	1.056472
butane	0.2002	1.859491	1.512133	1.273908	1.086699
octane	0.3996	2.271507	1.734683	1.384087	1.118757
dodécane	0.5764	2.634011	1.929424	1.481287	1.147270
hexadécane	0.7174	2.921746	2.083376	1.558418	1.170062
eicosane	0.9079	3.309047	2.289810	1.662046	1.200922
argon	0.0001	1.442633	1.285982	1.163431	1.054793
benzène	0.212	1.883993	1.525400	1.280441	1.088593
cyclohexane	0.212	1.883993	1.525400	1.280441	1.088593
cyclopentane	0.196	1.850766	1.507408	1.271581	1.086024

Tableau 6.3: Quelques valeurs de α pour l'équation d'état PRG

Constituant	ω	Tr=0.3	Tr=0.5	Tr=0.7	Tr=0.9
méthane	0.0115	1.385238	1.241310	1.133560	1.043309
butane	0.2002	1.753781	1.441204	1.231006	1.071147
octane	0.3996	2.138480	1.648964	1.333701	1.100713
dodécane	0.5764	2.476949	1.830807	1.424350	1.127045
hexadécane	0.7174	2.745614	1.974549	1.496308	1.148105
eicosane	0.9079	3.107236	2.167292	1.593009	1.176651
argon	0.0001	1.364549	1.230083	1.128135	1.041765
benzène	0.212	1.776660	1.453591	1.237093	1.072893
cyclohexane	0.212	1.776660	1.453591	1.237093	1.072893
cyclopentane	0.196	1.745634	1.436792	1.228839	1.070526

Exemple de calcul du paramètre α :

Nous avons calculé le paramètre α de l'équation d'état Redlich-Kwong pour le butane à $T_r=0.5$.

- Propriétés du butane:

$$\omega = 0.2002$$

$$T_c = 425.12 \text{ K}$$

$$P_c = 37.96 \text{ bar}$$

- Calcul de la pression de saturation par l'équation de Twu: $P = 0.047 \text{ bar}$.

• Initialisation de α en utilisant la fonction α des équations d'état SRK et celle de Twu et coll. (1995b): $\alpha^0 = 1.514912$ et $\alpha^1 = 1.510502$ respectivement.

• Calcul des facteurs de compressibilité Z_V et Z_L pour chacune des estimations de α par la méthode de Newton-Raphson (annexe A):

$$Z_V^0 = 0.996985, Z_L^0 = 2.5216 \cdot 10^{-4}$$

$$Z_V^1 = 0.996990, Z_L^1 = 2.5223 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul de $\text{Ln}(f^V/f^L)$:

$$\text{Ln}(f^V/f^L)^0 = 1.69 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Ln}(f^V/f^L)^1 = -9.94 \cdot 10^{-3}$$

• Les valeurs de α sont calculées itérativement par la méthode de Newton-Raphson jusqu'à ce que $\text{Ln}(f^V/f^L) \leq 10^{-5}$. La convergence est atteinte après deux itérations avec:

$$\alpha = 1.512133$$

$$\text{Ln}(f^V/f^L) = 1.91 \cdot 10^{-7}$$

Les valeurs de α , ainsi calculées, sont représentées en fonction du facteur acentrique ω pour les 36 isothermes réduites. Ces isothermes réduites sont linéaires pour les trois équations d'état étudiées (figures 6.1, 6.2 et 6.3).

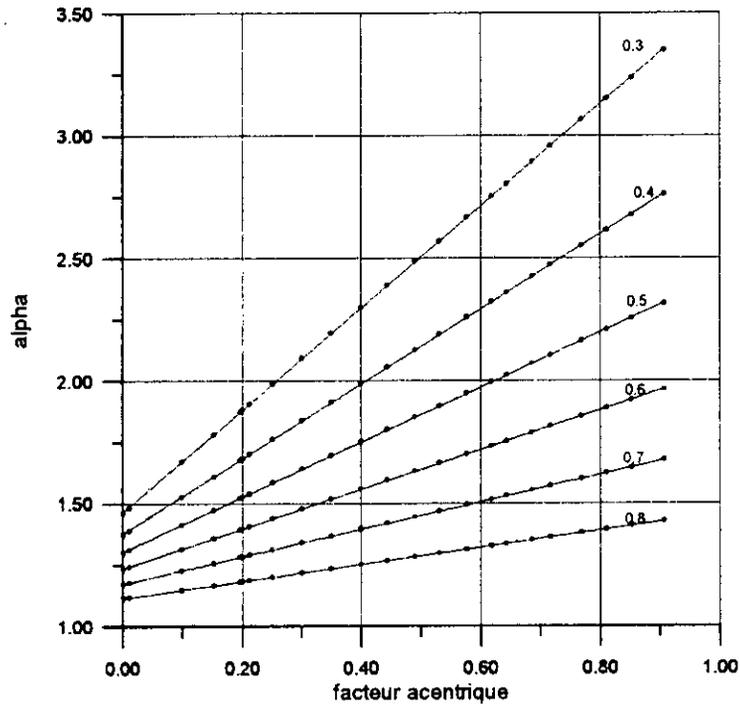


Figure 6.1 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état VDWG

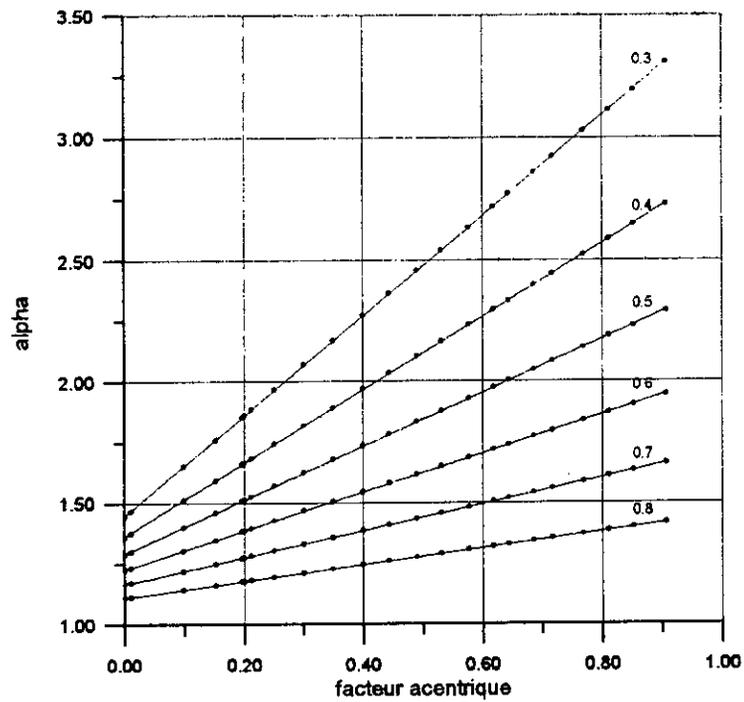


Figure 6.2 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état RKG

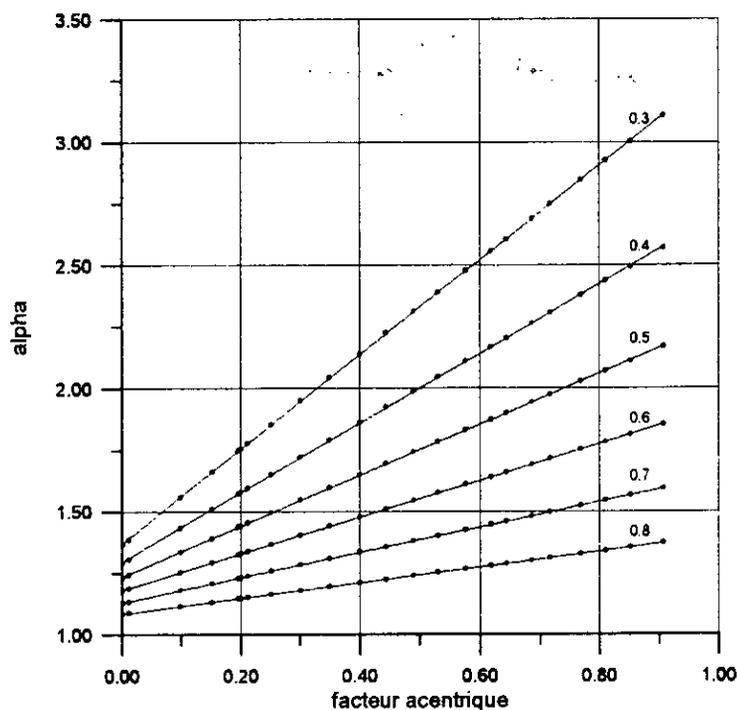


Figure 6.3 - Variation de α avec ω pour l'équation d'état PRG

L'argon, le benzène, le cyclohexane ainsi que le cyclopentane ont été rajoutés afin de vérifier que le principe des états correspondants s'applique au paramètre α . En effet, nous constatons que les 24 composés se répartissent de façon très régulière sur les isothermes réduites. Ceci démontre que le paramètre α est le même pour des fluides de structures chimiques différentes se trouvant dans des états correspondants (mêmes valeurs de T_r et ω).

Nous proposons alors d'exprimer α selon la forme suivante:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.47)$$

2. La régression linéaire des valeurs de α en fonction de ω permet de déterminer l'ordonnée à l'origine ($\alpha^{(0)}$) ainsi que la pente ($\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}$) pour chaque valeur de T_r . Un tableau de données (T_r , $\alpha^{(0)}$) et (T_r , $\alpha^{(1)}$) est alors établi pour les trois équations d'état. Quelques valeurs sont données dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4: Quelques valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite pour les équations d'état VDW, RKG et PRG

Tr	VDWG		RKG		PRG	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
0.3	1.46358	3.54560	1.44785	3.50251	1.36943	3.28788
0.4	1.37629	2.90397	1.36288	2.87048	1.29596	2.70360
0.5	1.30219	2.42156	1.29092	2.39557	1.23467	2.26603
0.6	1.23423	2.04216	1.22505	2.02233	1.17918	1.92337
0.7	1.17102	1.72825	1.16393	1.71371	1.12847	1.64112
0.8	1.11249	1.45868	1.10756	1.44893	1.08288	1.40023
0.9	1.05704	1.22067	1.05443	1.21562	1.04135	1.19016
1.0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

3. La dernière étape consiste à modéliser les valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température réduite. Le paramètre α étant établi à partir de données de tension de vapeur, il est lié à cette propriété. Comme l'équation de Wagner pour la tension de vapeur (Poling, 1996) donne en général d'excellents résultats, nous proposons d'exprimer $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ selon la même forme mathématique:

$$\alpha^{(0),(1)} = 1 + (a(1-T_r) + b(1-T_r)^{1.5} + c(1-T_r)^3 + d(1-T_r)^6) / T_r \quad (6.2)$$

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

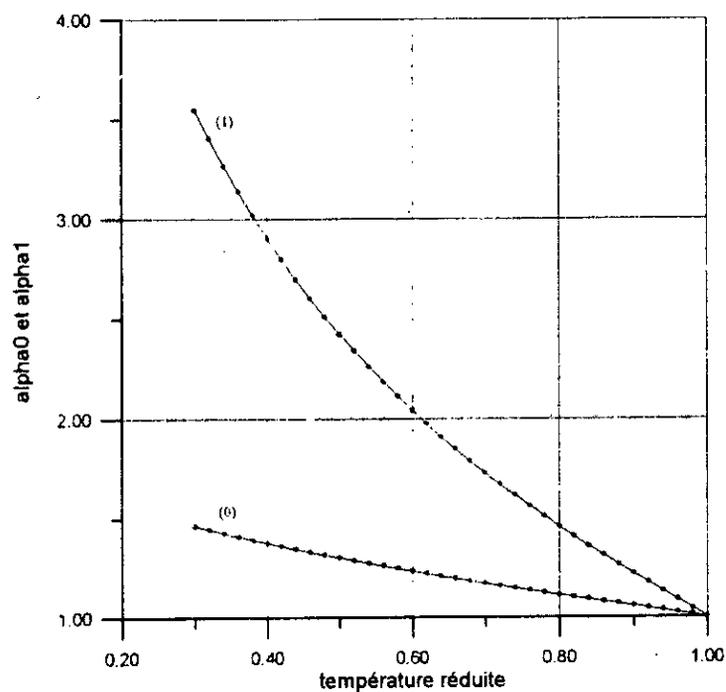


Figure 6.4 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état VDWG

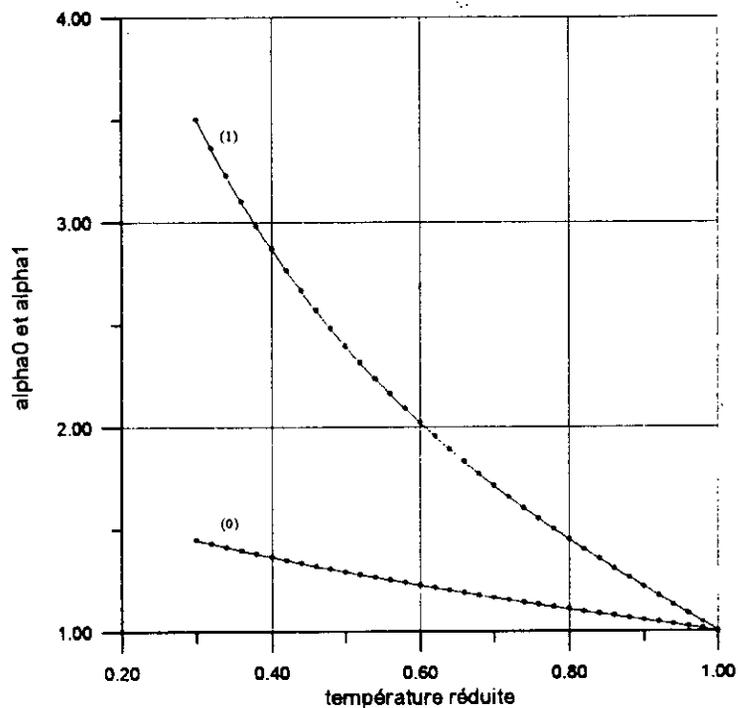


Figure 6.5 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état RKG

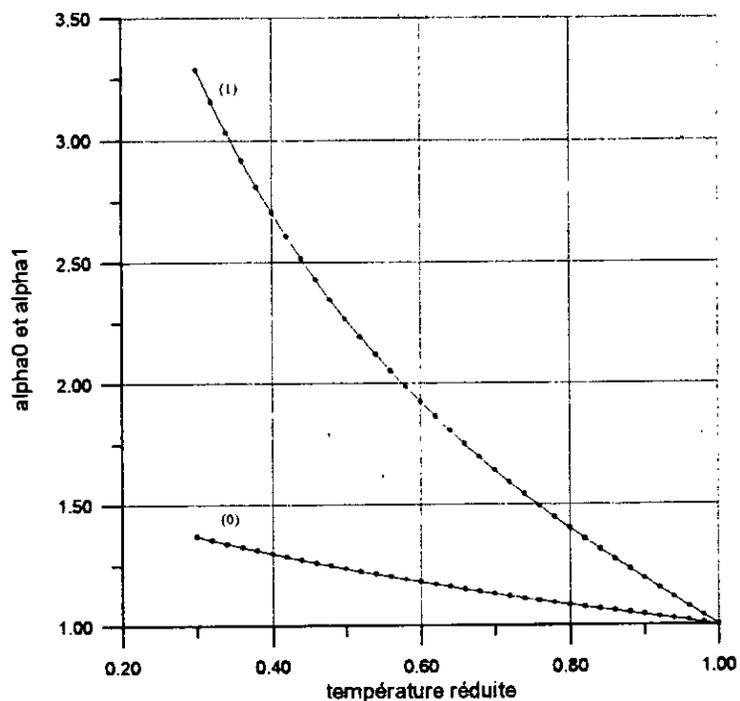


Figure 6.6 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec T_r pour l'équation d'état PRG

Les figures 6.4, 6.5 et 6.6 montrent que l'équation (6.2), en trait plein, représente bien les points correspondant aux valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$. Les paramètres de l'équation (6.2) pour les différentes équations d'état sont donnés dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5: Coefficients des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ pour les équations d'état VDWG, RKG et PRG

	VDWG		RKG		PRG	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
a	0.63581296	2.3383360	0.59653854	2.3017746	0.43741089	1.9681063
b	-0.39371048	-1.07488020	-0.35058266	-1.08170780	-0.21619148	-0.76785754
c	-0.22370409	-0.57261642	-0.23527809	-0.52116613	-0.20134233	-0.59272945
d	0.009781126	-0.39428131	0.022610324	-0.41171470	0.000103744	-0.31792595

6.2 Application des équations d'état généralisées pour le calcul de la tension de vapeur

La condition pré-requise pour la corrélation de l'équilibre de phases des mélanges est la corrélation de la tension de vapeur des corps purs (Twu et coll, 1995a). Cette propriété constitue donc un test de base pour toute équation d'état. C'est pourquoi, nous débuterons par le calcul de la tension de vapeur.

Nous avons appliqué les trois équations d'état établies (VDWG, RKG et PRG) aux alcanes (normaux et ramifiés), aux naphènes (alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes) et aux aromatiques (alkylbenzènes) pour le calcul de la tension de vapeur.

Nous avons évalué cette propriété pour chaque hydrocarbure dans un domaine de température réduite allant du point triple au point critique avec un incrément de 0.01.

Les valeurs calculées sont comparées à celles données par l'équation de Wagner pour la tension de vapeur. Cette dernière est recommandée par Reid et coll., et possède des constantes optimisées pour chaque hydrocarbure. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau 6.6.

Nous noterons l'équation d'état de Soave (1984) : SVDW ainsi que les équations d'état de Twu et coll. (1995a et 1995b): TPR et TRK respectivement.

Tableau 6.6: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur

Hydrocarbure	Nbre	Pts	VDWG	SVDW	RKG	SRK	TRK	PRG	PR	TPR
n-alcanes	10	537	0.81	2.25	0.70	1.76	0.91	0.79	1.55	0.92
alcanes ramifiés	37	1975	0.57	1.82	0.49	1.38	0.87	0.56	1.71	0.92
alkylbenzènes	19	870	1.58	2.30	1.57	2.13	1.83	1.58	1.71	1.85
alkylcyclopentanes	11	511	2.21	2.43	2.21	2.35	2.28	2.21	2.36	2.28
alkylcyclohexanes	9	416	2.13	1.94	2.17	1.94	2.18	2.14	2.57	2.20
moyenne	86	4309	1.15	2.05	1.10	1.75	1.36	1.14	1.85	1.39

Bien que les équations d'état VDWG, RKG et PRG ont été établies à partir des données des n-alcanes, elles s'appliquent aux autres familles d'hydrocarbures et donnent de bons résultats, comme attendu du principe des états correspondants.

En comparant les résultats de chacune des équations établies par rapport aux équations d'état de même type, nous constatons que nos équations se rapprochent plus des valeurs de référence. Parmi les huit équations d'état étudiées, l'équation d'état de RKG est celle qui reproduit le mieux la tension de vapeur.

Du tableau 6.6, nous observons que les équations d'état de type Van der Waals, Peng-Robinson et Redlich-Kwong, ayant une fonction alpha de type Soave, présentent des écarts de 2.05 %, 1.85 % et 1.75 % respectivement. Or, ces écarts diminuent pour atteindre 1.15 %, 1.14 % et 1.10 % respectivement avec une fonction alpha de type Wagner. Ainsi, avec une fonction adéquate du paramètre α , les équations d'état VDW, RK et PR deviennent équivalentes pour le calcul de la tension de vapeur.

Il est prévu que toute expression de α fonction du facteur acentrique fournisse une bonne description de la courbe de tension de vapeur dans le domaine de température réduite allant de 0.7 à 1.0; car la courbe est reproduite à l'aide de deux points : le point critique où $P_r = 1.0$ et le point où $T_r=0.7$ et $P_r=10^{-(1+\omega)}$ (Twu et coll., 1995a). Il est donc utile de diviser le domaine de température en deux intervalles : du point triple jusqu'à $T_r=0.7$ et de $T_r=0.7$ jusqu'au point critique. En suivant la même procédure, nous avons refait les calculs de tensions de vapeur pour les 86 hydrocarbures. L'essentiel des résultats est présenté dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7: Ecarts moyens en pour-cent de la tension de vapeur pour différents domaines de température

Domaine	points	VDWG	SVDW	RKG	SRK	TRK	PRG	PR	TPR
p^t triple- p^t critique	4309	1.15	2.05	1.10	1.75	1.36	1.14	1.85	1.39
p^t triple- $t_r=0.7$	1798	1.82	2.87	1.71	2.33	1.86	1.80	3.32	1.91
$t_r=0.7$ - p^t critique	2580	0.70	1.44	0.67	1.30	0.99	0.67	0.79	1.00

Nous remarquons que pour toutes les équations d'état considérées, les écarts les plus faibles pour le calcul de la tension de vapeur sont enregistrés dans le domaine $T_r=0.7-1.0$. Pour ce même domaine, les équations d'état généralisées restent équivalentes et les plus précises.

Dans le domaine allant du point triple à $T_r=0.7$, les écarts augmentent pour toutes les équations d'état. Pour ce domaine, l'équation d'état RKG est celle qui reproduit le mieux la tension de vapeur avec un écart de 1.71 %, suivie des équations d'état PRG et VDWG avec des écarts de 1.80 % et 1.82 % respectivement.

Exemple de calcul de tension vapeur

Nous allons calculer la tension de vapeur du benzène à $T_r=0.7$ par l'équation d'état VDWG (annexe A).

- Propriétés du benzène:

$$\omega = 0.212$$

$$T_c = 562.2 \text{ K}$$

$$P_c = 48.9 \text{ bar}$$

- Calcul du paramètre alpha:

$$\alpha = 1.2893$$

- Initialisation de la pression de saturation à l'aide des équations de tension de vapeur de Twu et de Lee-Kesler:

$$P^0 = 3.0013 \text{ bar}$$

$$P^1 = 3.0014 \text{ bar}$$

• Calcul des facteurs de compressibilité liquide et vapeur par la méthode de Newton-Raphson pour chaque valeur de P:

$$Z_V^0 = 0.939270, Z_L^0 = 1.3712 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V^1 = 0.939268, Z_L^1 = 1.3713 \cdot 10^{-2}$$

• Calcul de $\ln(f^V/f^L)$:

$$\ln(f^V/f^L)^0 = 7.09 \cdot 10^{-4}$$

$$\ln(f^V/f^L)^1 = 7.37 \cdot 10^{-4}$$

• Les valeurs de P sont calculées itérativement par la méthode de Newton-Raphson jusqu'à ce que $\ln(f^V/f^L) \leq 10^{-5}$. La convergence est atteinte après trois itérations avec:

$$P = 2.9990 \text{ bar}$$

$$\ln(f^V/f^L) = -2.31 \cdot 10^{-7}$$

• La valeur de la pression de vapeur calculée par l'équation de tension de vapeur de Wagner est 3.019 bar, d'où un écart de: 0.66 %.

6.3 Application des équations d'état généralisées pour le calcul des autres propriétés thermodynamiques

Nous avons appliqué les équations d'état généralisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation, et pour le calcul des propriétés physiques telles que le volume spécifique de la vapeur et du liquide à la saturation.

L'enthalpie et l'entropie de vaporisation ont été évaluées à la température d'ébullition et à 298 K, puis comparées aux valeurs expérimentales données par l'API projet 44 (1977). Les résultats sont donnés dans les tableaux 6.8 et 6.9.

Tableau 6.8: Ecarts moyens en pour-cent de l'enthalpie de vaporisation (à T_{eb} et à 298 K)

Hydrocarbure	points	VDWG	SVDW	RKG	SRK	TRK	PRG	PR	TPR
n-alcanes	39	1.06	2.06	1.15	2.35	1.91	1.17	2.62	1.70
alcanes ramifiés	77	0.76	1.26	0.70	0.97	0.73	0.72	1.16	0.76
alkylbenzènes	45	2.51	2.63	2.49	2.60	2.58	2.51	3.30	2.59
alkylcyclopentanes	28	2.75	2.25	1.27	2.17	1.85	1.27	2.57	1.68
alkylcyclohexanes	24	3.42	3.16	3.56	3.52	3.44	3.48	5.15	3.40
Moyenne	213	1.75	2.04	1.56	2.01	1.79	1.56	2.51	1.74

Tableau 6.9: Ecarts moyens en pour-cent de l'entropie de vaporisation (à T_{eb} et à 298 K)

Hydrocarbure	points	VDWG	SVDW	RKG	SRK	TRK	PRG	PR	TPR
n-alcanes	39	1.07	2.07	1.20	2.40	1.97	1.22	2.59	1.76
alcanes ramifiés	77	0.74	1.80	0.68	0.96	0.71	0.71	1.18	0.74
alkylbenzènes	45	2.51	2.63	2.50	2.60	2.58	2.51	3.28	2.59
alkylcyclopentanes	28	1.37	2.25	1.27	2.18	1.86	1.27	2.52	1.69
alkylcyclohexanes	24	3.42	3.29	3.49	3.45	3.37	3.49	5.13	3.40
Moyenne	213	1.56	2.25	1.55	2.01	1.79	1.57	2.50	1.74

Nous constatons que les nouvelles équations d'état VDWG, RKG et PRG estiment l'enthalpie et l'entropie de vaporisation avec de meilleures précisions que les équations d'état de Soave (1972), Peng-Robinson (1976), Soave (1984) et Twu et coll. (1995).

Exemple de calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation

Nous allons calculer l'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation à 298 K du 2,2,3-triméthylpentane par l'équation RKG.

- Propriétés du 2,2,3-triméthylpentane:

$$\omega = 0.297$$

$$T_c = 563.5 \text{ K}$$

$$P_c = 27.3 \text{ bar}$$

- Calcul du paramètre alpha et de la tension de vapeur:

$$\alpha = 1.5995$$

$$P = 0.0429 \text{ bar}$$

- Calcul des valeurs de A et B:

$$A = 3.763 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2.571 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul des facteurs de compressibilité liquide et vapeur par la résolution de l'équation cubique en Z:

$$Z_v = 0.99648$$

$$Z_L = 3.02 \cdot 10^{-4}$$

- Calcul des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 8.850 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = 29.683 \text{ cal/K mole}$$

- Les valeurs expérimentales de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation sont 8.824 kcal/mole et de 29.596 cal/K mole respectivement d'où des écarts de 0.29 % pour ces deux propriétés.

Cependant, ces résultats établis pour un nombre élevé d'hydrocarbures, ne concernent que deux températures (la température d'ébullition et 298 K). Il serait intéressant de connaître la précision des équations d'état généralisées sur tout un domaine de température. Pour cela, nous avons recueilli des données expérimentales d'enthalpie et d'entropie de vaporisation ainsi que des données de volumes spécifiques vapeur et liquide, en fonction de la température (Perry et Chilton, 1990). Dans le cas de l'éthane et du propane, les données expérimentales sont données par Raznjevic (1976). Les résultats des calculs sont donnés dans les tableaux 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14 et 6.15.

Tableau 6.10: Ecart moyen en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation

Hydrocarbure	points	T_r	ΔH_{vap}		points	T_r	ΔS_{vap}	
			VDWG	SVDW			VDWG	SVDW
méthane	19	0.50-0.97	1.17	2.37	19	0.50-0.97	1.99	3.63
éthane	26	0.57-0.98	2.21	3.51	26	0.57-0.98	2.20	3.50
propane	27	0.52-0.87	0.57	1.42	27	0.52-0.87	0.57	1.41
butane	29	0.33-0.99	1.80	2.49	29	0.33-0.99	1.76	2.44
heptane	19	0.37-0.74	2.16	2.12	19	0.37-0.74	2.16	2.12
octane	17	0.42-0.98	2.78	2.38	17	0.42-0.98	4.12	4.70
nonane	14	0.44-0.87	4.43	4.91	14	0.44-0.87	4.94	5.24
décane	18	0.42-0.97	2.02	2.37	18	0.42-0.97	2.28	2.52
isobutane	22	0.29-0.98	1.24	1.62	22	0.29-0.98	1.08	1.48
benzène	27	0.52-0.98	0.97	1.59	25	0.52-0.98	1.00	1.60
toluène	22	0.46-0.95	1.56	2.22	22	0.46-0.95	1.53	2.19
éthylène	17	0.39-0.96	1.37	2.33	12	0.57-0.96	1.67	2.86
propylène	21	0.44-0.99	1.12	2.39	21	0.44-0.99	1.25	2.52
Moyenne	278		1.68	2.36	271		1.89	2.64

Tableau 6.11: Ecart moyen en pour-cent du volume spécifique vapeur

Hydrocarbure	points	T_r	volume spécifique vapeur	
			VDWG	SVDW
méthane	20	0.50-0.997	4.23	4.44
éthane	27	0.53-0.99	4.49	3.77
propane	27	0.52-0.87	1.09	1.74
butane	29	0.33-0.99	4.65	4.79
heptane	15	0.55-0.93	1.42	1.37
octane	17	0.42-0.98	4.79	4.55
nonane	13	0.50-0.91	5.74	5.85
décane	16	0.45-0.94	4.70	4.81
isobutane	21	0.34-0.98	3.94	2.80
benzène	28	0.52-0.96	4.16	3.53
toluène	23	0.46-0.997	2.16	2.30
éthylène	17	0.39-0.96	4.49	2.74
propylène	21	0.44-0.99	3.86	4.38
Moyenne	274		3.75	3.56

Tableau 6.12: Ecart moyens en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation

Hydrocarbure	points	T_r	ΔH_{vap}			points	T_r	ΔS_{vap}		
			RKG	SRK	TRK			RKG	SRK	TRK
méthane	19	0.50-0.97	1.16	2.53	1.05	19	0.50-0.97	2.00	3.41	1.95
éthane	26	0.57-0.98	2.23	3.31	2.28	26	0.57-0.98	2.21	3.30	2.27
propane	27	0.52-0.87	0.59	1.18	0.46	27	0.52-0.87	0.60	1.17	0.46
butane	29	0.33-0.99	1.78	2.20	2.47	29	0.33-0.99	1.73	2.16	2.43
heptane	19	0.37-0.74	2.04	1.72	2.52	19	0.37-0.74	2.04	1.72	2.53
octane	17	0.42-0.98	2.68	3.26	3.40	17	0.42-0.98	4.02	4.44	4.75
nonane	14	0.44-0.87	4.27	4.87	4.75	14	0.44-0.87	4.78	4.89	5.26
décane	18	0.42-0.97	1.88	2.26	2.43	18	0.42-0.97	2.14	2.25	2.70
isobutane	22	0.29-0.98	1.12	1.59	1.64	22	0.29-0.98	0.99	1.51	1.45
benzène	27	0.52-0.98	0.91	1.50	1.18	25	0.52-0.98	0.95	1.52	1.26
toluène	22	0.46-0.95	1.49	1.97	1.70	22	0.46-0.95	1.46	1.94	1.67
éthylène	17	0.39-0.96	1.40	2.03	1.37	12	0.57-0.96	1.68	2.66	1.73
propylène	21	0.44-0.99	1.09	2.12	1.37	21	0.44-0.99	1.22	2.25	1.51
Moyenne	278		1.63	2.25	1.93	271		1.84	2.42	2.15

Tableau 6.13: Ecart moyens en pour-cent des volumes spécifiques vapeur et liquide

Hydrocarbure	points	T_r	volume spécifique vapeur			points	T_r	volume spécifique liquide		
			RKG	SRK	TRK			RKG	SRK	TRK
méthane	20	0.50-0.997	1.87	2.46	1.35	20	0.50-0.997	4.64	4.89	4.74
éthane	27	0.53-0.99	2.14	1.79	1.57	26	0.57-0.98	10.50	10.77	10.62
propane	27	0.52-0.87	0.95	1.95	0.83	27	0.52-0.87	7.50	7.58	7.55
butane	29	0.33-0.99	3.07	2.45	3.93	28	0.33-0.96	10.06	10.20	10.15
heptane	15	0.55-0.93	0.85	0.64	0.41	25	0.37-0.96	15.60	15.71	15.68
octane	17	0.42-0.98	3.13	3.09	3.38	16	0.42-0.95	18.55	18.73	18.65
nonane	13	0.50-0.91	5.13	4.78	4.73	15	0.50-0.97	18.82	19.02	18.96
décane	16	0.45-0.94	3.87	4.36	3.82	17	0.42-0.94	20.79	20.90	20.84
isobutane	21	0.34-0.98	2.39	1.76	1.82	22	0.29-0.98	9.85	10.07	9.97
benzène	28	0.52-0.996	2.11	1.53	1.83	27	0.52-0.98	12.47	12.68	12.60
toluène	21	0.46-0.997	1.22	2.01	1.32	22	0.46-0.95	14.42	14.52	14.50
éthylène	17	0.39-0.96	3.27	2.23	3.23	17	0.39-0.96	7.79	7.93	7.87
propylène	23	0.44-0.99	2.00	2.32	1.48	21	0.44-0.99	9.23	9.43	9.36
Moyenne	274		2.33	2.29	2.18	283		11.91	12.07	12.00

Tableau 6.14: Ecarts moyens en pour-cent de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation

Hydrocarbure	points	T_r	ΔH_{vap}			points	T_r	ΔS_{vap}		
			PRG	PR	TPR			PRG	PR	TPR
méthane	19	0.50-0.97	1.25	1.45	1.19	19	0.50-0.97	2.15	2.42	2.14
éthane	26	0.57-0.98	2.31	2.24	2.29	26	0.57-0.98	2.30	2.23	2.28
propane	27	0.52-0.87	0.86	0.45	0.85	27	0.52-0.87	0.86	0.45	0.85
butane	29	0.33-0.99	2.00	2.24	2.51	29	0.33-0.99	1.96	2.17	2.46
heptane	19	0.37-0.74	2.08	0.77	2.45	19	0.37-0.74	2.08	0.76	2.46
octane	17	0.42-0.98	2.75	3.23	3.25	17	0.42-0.98	4.09	3.16	4.60
nonane	14	0.44-0.87	4.16	5.06	4.46	14	0.44-0.87	4.67	4.59	4.98
décane	18	0.42-0.97	1.79	2.31	2.21	18	0.42-0.97	2.06	1.88	2.48
isobutane	22	0.29-0.98	0.84	1.85	1.32	22	0.29-0.98	0.70	1.99	1.12
benzène	27	0.52-0.98	0.82	1.46	1.06	25	0.52-0.98	0.89	1.61	1.17
toluène	22	0.46-0.95	1.59	1.99	1.74	22	0.46-0.95	1.56	1.99	1.71
éthylène	17	0.39-0.96	1.50	2.14	1.44	12	0.57-0.96	1.85	1.98	1.85
propylène	21	0.44-0.99	1.23	1.41	1.41	21	0.44-0.99	1.36	1.38	1.54
Moyenne	278		1.69	1.92	1.91	271		1.90	1.94	2.14

Tableau 6.15: Ecarts moyens en pour-cent des volumes spécifiques vapeur et liquide

Hydrocarbure	points	T_r	volume spécifique vapeur			points	T_r	volume spécifique liquide		
			PRG	PR	TPR			PRG	PR	TPR
méthane	20	0.50-0.997	1.17	1.06	0.83	20	0.50-0.997	8.21	8.12	8.16
éthane	27	0.53-0.99	1.44	1.24	1.21	26	0.57-0.98	5.61	5.64	5.63
propane	27	0.52-0.87	1.36	1.10	1.37	27	0.52-0.87	4.96	4.94	4.91
butane	29	0.33-0.99	3.02	3.45	3.86	28	0.33-0.96	4.07	4.06	4.11
heptane	15	0.55-0.93	0.45	1.24	0.70	25	0.37-0.96	2.48	2.58	2.56
octane	17	0.42-0.98	2.56	3.76	3.03	16	0.42-0.95	5.05	5.15	5.16
nonane	13	0.50-0.91	4.45	5.90	4.02	15	0.50-0.97	5.22	5.30	5.34
décane	16	0.45-0.94	3.51	4.65	3.37	17	0.42-0.94	7.00	7.11	7.06
isobutane	21	0.34-0.98	1.47	4.35	1.33	22	0.29-0.98	4.84	4.85	4.88
benzène	28	0.52-0.996	0.91	1.48	0.90	27	0.52-0.98	3.06	3.09	3.11
toluène	23	0.46-0.997	2.01	3.21	1.98	22	0.46-0.95	1.68	1.71	1.73
éthylène	17	0.39-0.96	3.44	4.84	3.56	17	0.39-0.96	5.36	5.34	5.35
propylène	21	0.44-0.99	1.11	1.58	0.64	21	0.44-0.99	5.44	5.45	5.45
Moyenne	274		1.95	2.70	1.97	283		4.69	4.72	4.73

Nous constatons que lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation, les équations d'état généralisées présentent toujours les meilleurs écarts. Par contre, concernant le volume spécifique vapeur, l'écart enregistré par l'équation d'état PRG (1.95 %) est équivalent à celui de l'équation d'état de Twu et coll. (1995a), qui est de 1.97 %, et reste inférieur à celui de l'équation d'état PR (2.70 %). Cependant, les équations d'état VDWG et RKG sont en retrait par rapport aux équations de même type mais leurs précisions restent acceptables.

Pour le calcul du volume spécifique liquide, nous avons utilisé les équations d'état de type Peng-Robinson et Redlich-Kwong, car celles de type Van der Waals ne sont pas adéquates pour reproduire cette propriété.

En étudiant les résultats obtenus lors des calculs du volume spécifique liquide, nous constatons que les équations d'état de même type sont équivalentes pour le calcul de cette propriété. En effet, pour les équations de type Peng-Robinson, les écarts pour les équations d'état PRG, PR et Twu et coll. (1995a) sont de 4.69 %, 4.72 % et 4.73 % respectivement, tandis que pour les équations d'état de type Redlich-Kwong, les écarts pour les équations RKG, SRK et Twu et coll. (1995b) sont de 11.91 %, 11.07 % et 12.00 % respectivement. Ceci signifie que quelle que soit la forme de la fonction α , de la plus simple à la plus élaborée, les équations d'état de type Peng-Robinson présentent un écart aux alentours de 5 % et les équations de type Redlich-Kwong présentent un écart aux alentours de 12 %. On conclut que la fonction α n'a pas d'influence sur l'estimation du volume spécifique liquide et que c'est plutôt la forme de l'équation d'état qui est déterminante.

Exemple de calcul des volumes spécifiques vapeur et liquide:

Nous calculons les volumes spécifiques vapeur et liquide du propylène saturé à 280 K par les trois équations d'état VDWG, RKG, PRG.

•propriétés du propylène:

$$\omega = 0.144$$

$$T_c = 364.9 \text{ K}$$

$$P_c = 46.0 \text{ bar}$$

$$MM = 42.081 \text{ g/mole}$$

$$P^{\text{exp}} = 7.129 \text{ bar}$$

$$V_L^{\text{exp}} = 1.866 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V^{\text{exp}} = 0.0665 \text{ m}^3/\text{kg}$$

VDWG

•Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.19069$$

$$P = 7.101 \text{ bar}$$

•Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 3.369 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8797$$

•Calcul du vol.spéc.liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 2.625 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.0685 \text{ m}^3/\text{kg}$$

•Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.39 \%$$

$$V_L : 40.67 \%$$

$$V_V : 3.01 \%$$

RKG

•Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.18411$$

$$P = 7.105 \text{ bar}$$

•Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.574 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8710$$

•Calcul du vol.spéc.liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 2.004 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.0678 \text{ m}^3/\text{kg}$$

•Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.34 \%$$

$$V_L : 7.39 \%$$

$$V_V : 1.95 \%$$

PRG

•Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.15199$$

$$P = 7.100 \text{ bar}$$

•Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.270 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8642$$

•Calcul du vol.spéc.liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 1.769 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.0673 \text{ m}^3/\text{kg}$$

•Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.41 \%$$

$$V_L : 5.20 \%$$

$$V_V : 1.20 \%$$

6.4 Conclusion

Nous avons établi la fonction alpha selon la loi des états correspondants, à partir des données des n-alcanes, et ce pour les trois équations d'état : Van der Waals, Redlich-Kwong et Peng-Robinson. Ces nouvelles équations ont été appliquées avec succès aux autres familles d'hydrocarbures.

L'utilisation d'une équation de type Wagner pour établir la fonction alpha des équations d'état Van der Waals, Redlich-Kwong et Peng-Robinson a permis d'améliorer l'estimation de la tension de vapeur ainsi que l'estimation des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation. Toutefois, nous avons constaté que les modifications proposées ne permettent pas d'améliorer la prédiction de la densité liquide à la saturation. Ceci résulte du fait que nous n'avons modifié que la fonction alpha des équations d'état cubiques étudiées, or nous avons constaté que cette fonction n'influe pas sur l'évaluation de la densité du liquide saturé et que c'est la forme de l'équation d'état qui conditionne une bonne représentation de cette propriété. Nous proposons dans la suite de ce travail, la formulation d'une nouvelle équation d'état spécifique à la densité liquide.

7. EQUATION D'ETAT POUR LA DENSITE LIQUIDE

En 1972, Soave a modifié le paramètre dépendant de la température de l'équation d'état de Redlich-Kwong, ceci lui a permis de mieux reproduire les équilibres liquide-vapeur. Cependant, l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong n'est pas adéquate pour reproduire la densité liquide, en effet les écarts observés lors du calcul de cette propriété varient de 7 % pour des températures réduites inférieures à 0.65 jusqu'à 27 % au voisinage du point critique (Peng et coll., 1976). Dans le but d'améliorer la représentation de la densité liquide, Peng et Robinson (1976) ont modifié le terme attractif de l'équation d'état de Redlich-Kwong. Bien que l'équation d'état de Peng-Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de cette propriété, les écarts enregistrés restent relativement élevés, ils varient entre 5 % pour des températures réduites inférieures à 0.65 et 15 % au voisinage du point critique.

Nous proposons d'établir une équation d'état cubique afin de mieux représenter la densité des liquides saturés.

Pour des commodités pratiques, nous désignerons dans ce qui suit la masse volumique d'un corps par le terme densité; de ce fait, cette densité sera exprimée avec la dimension ML^{-3} . Il est clair que, par définition, la densité d'un corps est une grandeur relative, donc sans dimension.

7.1 Formulation de l'équation d'état

La plupart des équations d'état cubiques peuvent être exprimées selon la forme générale établie par Schmidt et Wenzel (1980):

$$P = RT/(V-b) - a(T)/(V^2 + ubV + wb^2) \quad (2.8)$$

où a est fonction de la température et b, u et w sont des constantes.

Il a été constaté, dans le chapitre précédent, que la capacité d'une équation d'état à reproduire la densité liquide dépend de son expression volumétrique définie par les valeurs de u et w .

Pour mieux illustrer ceci, nous avons calculé la densité liquide du décane saturé du point triple au point critique pour différentes valeurs de u . Les déviations ont été calculées par rapport à l'équation de Rackett modifiée établie par Yaws et coll. (1991), puis représentées en fonction de u (figure 7.1).

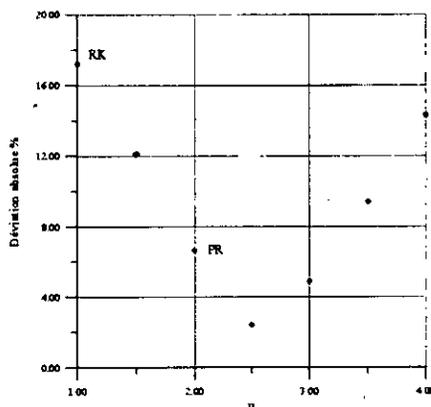


Figure 7.1 - Déviation absolue % de la densité liquide en fonction de u ($w=1-u$)

La figure 7.1 reflète l'influence du paramètre u sur l'estimation de la densité liquide. Nous remarquons que pour l'équation d'état de Redlich-Kwong ($u=1$ et $w=0$), l'écart enregistré est au voisinage de 17 %, et que pour l'équation d'état de Peng-Robinson ($u=2$ et $w=-1$), l'écart est au voisinage de 7 % tandis que la déviation est minimale aux alentours de $u=2.5$.

Nous constatons que le fait de considérer u et w comme constants peut entraîner d'importants écarts lors du calcul de la densité des liquides saturés. Nous allons donc suivre une nouvelle approche où u et w ne sont plus constants mais fonction de la température réduite et du facteur acentrique. De cette manière, la forme de l'équation d'état n'est plus fixe, elle s'adaptera suivant l'hydrocarbure et la température, de façon à ajuster la densité du liquide saturé.

L'équation d'état cubique (2.8) peut être mise sous la forme:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (2.11)$$

où

$$A = \Omega_a P_r / T_r^2 \alpha(T_r) \quad (7.1)$$

$$B = \Omega_b P_r / T_r \quad (7.2)$$

Les paramètres Ω_a , Ω_b peuvent être déterminés par application de la contrainte au point critique, définie par:

$$(\partial P / \partial V)_{T = T_c} = 0 \quad (2.4)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_{T = T_c} = 0 \quad (2.5)$$

Une autre méthode spécifique aux équations d'état cubiques basée sur le fait que toutes les isothermes en dessous de l'isotherme critique ont trois racines, la plus élevée est celle de la vapeur saturée, la plus basse est celle du liquide saturé et l'intermédiaire n'a aucun sens physique; à l'approche de la température critique, ces trois racines se rapprochent pour devenir identiques au point critique (Edmister, 1988).

Cette contrainte est exprimée algébriquement par:

$$(Z - Z_c)^3 = 0 \Leftrightarrow Z^3 - 3Z_c Z^2 + 3Z_c^2 Z - Z_c^3 = 0 \quad (7.3)$$

l'équation (2.11) au point critique devient:

$$Z^3 - (1 + (1-u)\Omega_b)Z^2 + (\Omega_a + w\Omega_b^2 - u\Omega_b - u\Omega_b^2)Z - (\Omega_a \Omega_b + w\Omega_b^2 + w\Omega_b^3) = 0 \quad (7.4)$$

Par identification de ces deux dernières équations, on trouve:

$$1 + (1-u)\Omega_b = 3Z_c \quad (7.5)$$

$$\Omega_a + w\Omega_b^2 - u\Omega_b - u\Omega_b^2 = 3Z_c^2 \quad (7.6)$$

$$\Omega_a \Omega_b + w\Omega_b^2 + w\Omega_b^3 = Z_c^3 \quad (7.7)$$

Schmidt et Wenzel (1980) ont remarqué que pour les équations d'état Peng-Robinson et Redlich-Kwong, les valeurs de u et w vérifient la relation:

$$u + w = 1 \quad (7.8)$$

Nous retiendrons cette dernière pour la résolution du système d'équations. Par combinaison des équations (7.5), (7.6) et (7.7), nous obtenons :

- Pour $u \neq 1$:

$$(u + 2)^3 Z_c^3 - (3u^2 + 30u - 6) Z_c + (15u - 6) Z_c + (1 - 2u) = 0 \quad (7.9)$$

$$\Omega_b = (3Z_c - 1)/(1 - u) \quad (7.10)$$

$$\Omega_a = 3Z_c^2 + (2u - 1) \Omega_b^2 + u \Omega_b \quad (7.11)$$

- Pour $u=1$, l'équation d'état se réduit à celle de Redlich-Kwong.

$$Z_c = 1/3 \quad (7.12)$$

$$\Omega_b = 0.08664 \quad (7.13)$$

$$\Omega_a = 0.42748 \quad (7.14)$$

A partir de l'équation (7.9), il est possible de déterminer la valeur du facteur de compressibilité critique Z_c et, par la suite, celles de Ω_a , Ω_b , une fois la valeur de u établie.

Pour les équations d'état cubiques à deux paramètres, telles que les équations de Peng-Robinson et Redlich-Kwong, où la valeur de u est constante, la résolution du système d'équation ne donnera qu'une seule valeur de Z_c . Dans notre étude, le paramètre u varie et le système d'équations précédent donnera une valeur de Z_c pour chaque valeur de u . Le facteur de compressibilité critique ainsi calculé sera noté par ξ et appelé pseudo-facteur de compressibilité critique.

7.2 Elaboration de l'équation d'état

Les valeurs du paramètre u sont optimisées de façon à minimiser les écarts entre la densité du liquide à la saturation calculée par l'équation d'état et celle donnée par l'équation modifiée de Rackett (Yaws et coll., 1991). Cette dernière possède des coefficients optimisés pour 700 constituants et reproduit de manière fiable la densité du liquide saturé du point triple au point critique (annexe B).

La nouvelle équation d'état a été élaborée à partir des données des n -alcanes allant du méthane au n -eicosane, selon la procédure suivante:

La première étape

La première étape de l'élaboration de l'équation d'état est la détermination des valeurs de u correspondant aux minimums de déviation, suivie de leur modélisation.

1. Les valeurs de u sont fixées.

2. L'équation (7.9) est résolue par une méthode itérative telle que la méthode Newton-Raphson pour établir la valeur du facteur de compressibilité critique ξ .

Les valeurs de Ω_a et Ω_b sont ensuite calculées par les équations (7.10) et (7.11) respectivement.

3. Pour chaque point de la courbe de saturation reproduit par l'équation généralisée de Twu et coll.(1994) pour la tension de vapeur, la valeur de α est déterminée en utilisant la condition d'équilibre liquide-vapeur (annexe A):

$$f^V = f^L \quad (6.1)$$

4. L'écart absolu de la densité du liquide saturé est calculé par rapport à l'équation modifiée de Rackett (Yaws et coll., 1991). Cet écart constitue notre fonction objectif définie par:

$$\text{écart} = |d_{\text{calculé}} - d_{\text{Rackett}}| / d_{\text{Rackett}} \times 100 \quad (7.15)$$

5. Les valeurs de u correspondant au minimum de déviation sont calculées en utilisant la technique d'optimisation du nombre d'or (annexe A).

De cette façon, pour chaque valeur du facteur acentrique et pour chaque température réduite variant de 0.4 à 1.0 avec un incrément de 0.02, on recherche la meilleure équation d'état reproduisant la densité liquide.

Le tableau 7.1 donne quelques valeurs de u correspondant aux minimums de déviation.

Tableau 7.1: Quelques valeurs de u à différentes températures réduites

constituant	$T_r = 0.4$	$T_r = 0.6$	$T_r = 0.8$	$T_r = 0.9$
propane	1.525	1.443	1.661	2.112
hexane	2.117	1.884	1.979	2.392
nonane	2.707	2.327	2.294	2.667
dodécane	3.252	2.71	2.518	2.816
pentadécane	3.918	3.225	2.893	3.141

Exemple de calcul de u correspondant au minimum de déviation:

Nous avons calculé le paramètre u pour le n-hexane à $T_r = 0.6$.

- Propriétés du n-hexane :

$$\omega = 0.3013$$

$$T_c = 507.6 \text{ K}$$

$$P_c = 30.25 \text{ bar}$$

- Calcul de la densité liquide par l'équation de Rackett: $d = 0.7803 \text{ g/ml}$.

- Recherche de la valeur de u dans l'intervalle $[1, 8]$ par la méthode itérative d'optimisation du nombre d'or. Cette méthode fixe deux initialisations:

$$u^0 = 3.674 \text{ et } u^1 = 5.326$$

- Pour ces deux valeurs de u , nous devons:

résoudre l'équation (7.9) par la méthode de Newton-Raphson:

$$\xi^0 = 0.273 \text{ et } \xi^1 = 0.249$$

calculer Ω_b et Ω_a à partir des équations (7.10) et (7.11):

$$\Omega_b^0 = 0.066917 \text{ et } \Omega_b^1 = 0.0586317$$

$$\Omega_a^0 = 0.498296 \text{ et } \Omega_a^1 = -0.016197$$

calculer la densité liquide et les écarts correspondants:

$$d_L^0 = 0.6480 \text{ g/ml, écart}^0 = 20.42 \%$$

$$d_L^1 = 1.084 \text{ g/ml, écart}^1 = 38.92 \%$$

- Pour cet exemple, de calcul le minimum est atteint après 20 itérations avec:

$$\text{écart} = 1.47 \cdot 10^{-4} \% \text{ pour } u = 1.884$$

Nous avons calculé les valeurs de u pour différentes familles d'hydrocarbures (n-alcanes, alcanes ramifiés, alkylbenzènes, alkylcyclohexanes et alkylcyclopentanes). La figure 7.2 représente la variation de u en fonction du facteur acentrique à $T_r = 0.8$. Nous constatons que la répartition des points n'est pas régulière, ceci signifie que le principe des états correspondants ne s'appliquent pas au paramètre u . De ce fait, nous avons choisi les n-alcanes qui présentent la meilleure régularité.

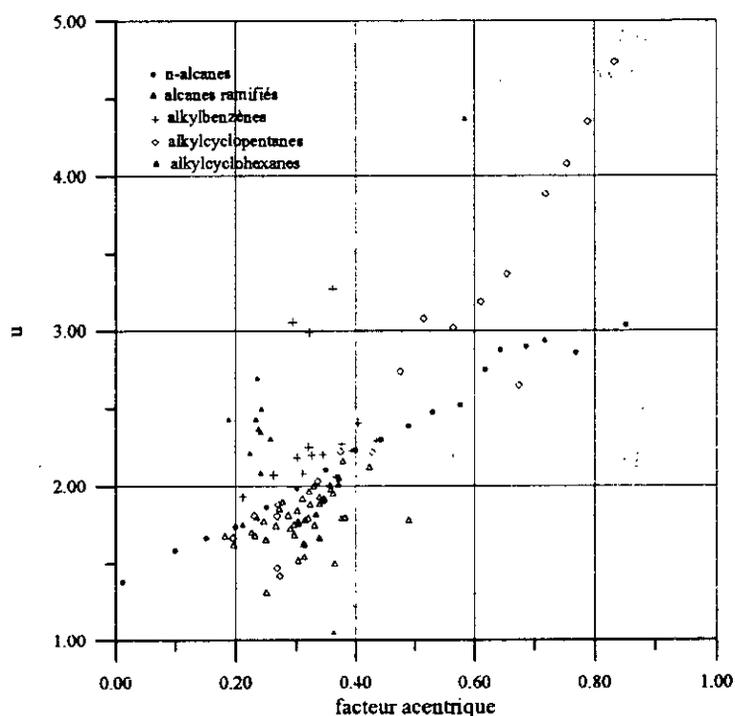


Figure 7.2 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.8$

6. Les valeurs de u des n-alcane sont portées en fonction du facteur acentrique, quelques-unes des isothermes réduites obtenues sont représentées sur les figures 7.3, 7.4 et 7.5.

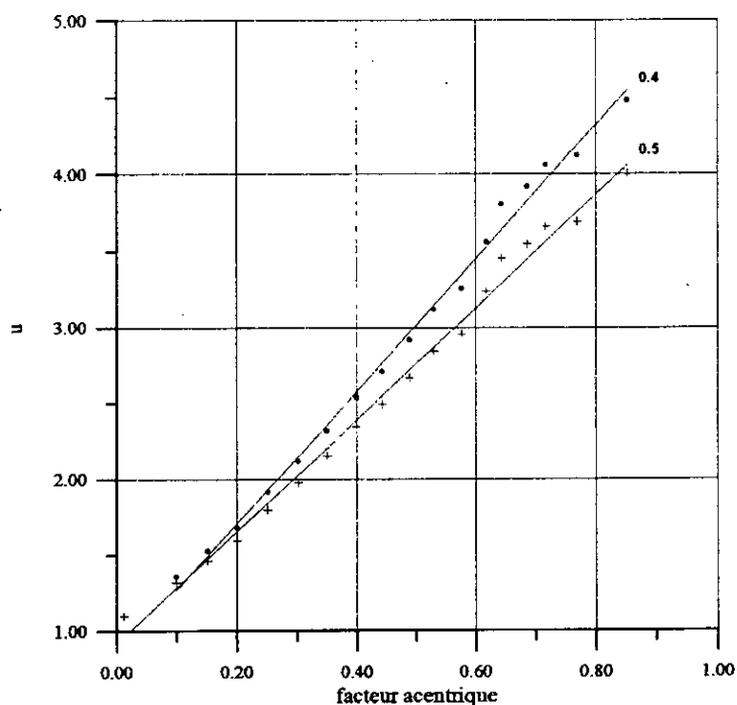


Figure 7.3 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.4$ et $T_r = 0.5$

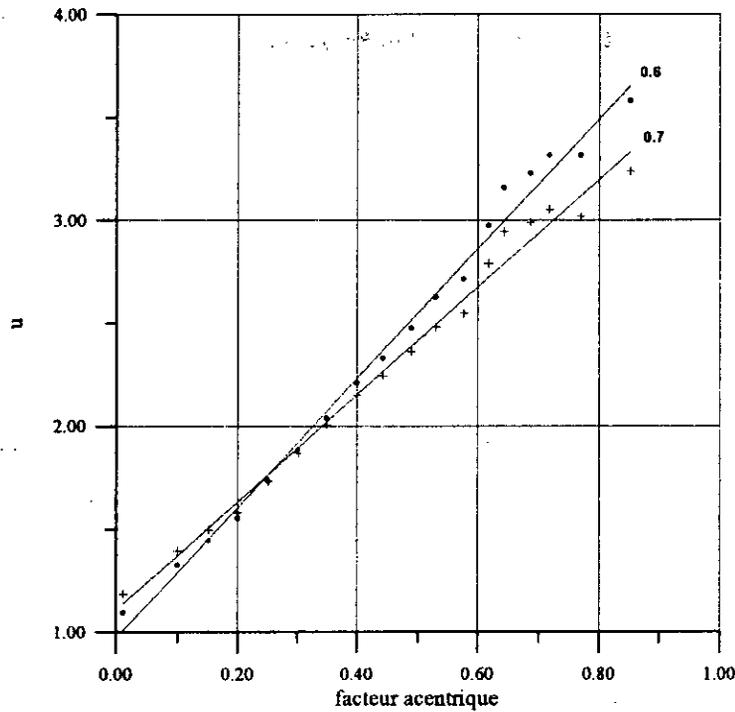


Figure 7.4 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.6$ et $T_r = 0.7$

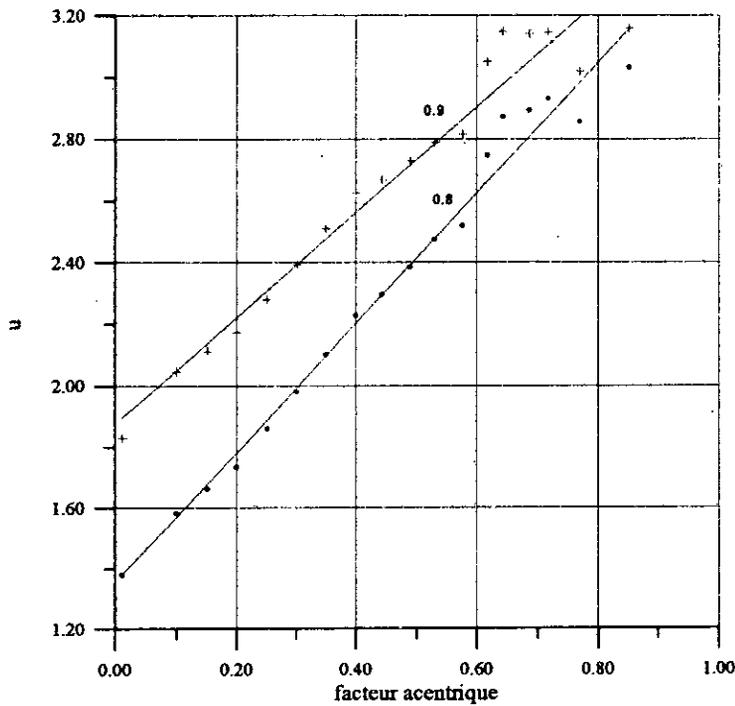


Figure 7.5 - Variation de u avec ω pour $T_r = 0.8$ et $T_r = 0.9$

Nous constatons que les isothermes réduites de u en fonction du facteur acentrique ω peuvent être assimilées à des droites, ce qui permet d'exprimer u selon la forme suivante:

$$u = u_0 + \omega u_1 \tag{7.16}$$

u_0 , u_1 sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de l'isotherme considérée.

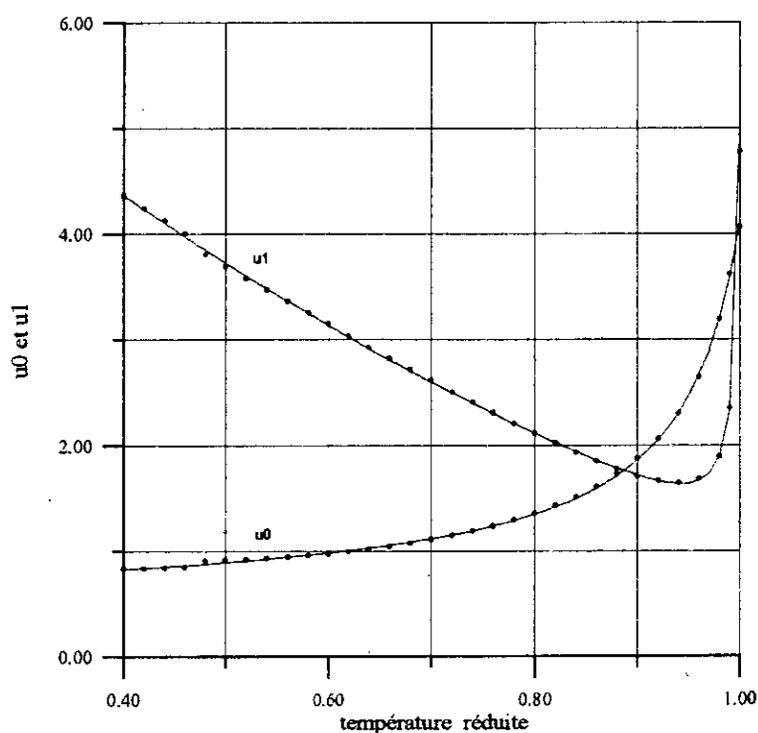
u_0 , u_1 sont fonction uniquement de la température réduite.

Quelques valeurs de u_0 , u_1 sont données dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2: Quelques valeurs de u_0 et u_1 en fonction de la température réduite

T_r	u_0	u_1
0.4	0.831920	4.358692
0.5	0.912878	3.687566
0.6	0.972349	3.146059
0.7	1.108379	2.608997
0.8	1.356223	2.113873
0.9	1.876402	1.712799
1.0	4.066785	4.778970

7. Les valeurs de u_0 et u_1 déterminées à partir des isothermes, sont représentées en fonction de la température réduite (figure 7.6).

Figure 7.6 - Variation de u_0 et u_1 avec la température réduite

u_0 et u_1 sont corrélés en fonction de la température réduite selon l'expression suivante:

$$u_0, u_1 = (a + b T_r + c T_r^2) / (1 + d T_r + e T_r^2) \quad (7.17)$$

Cette expression a été choisie car non seulement elle permet une bonne reproduction des valeurs de u_0 et u_1 mais elle est commune aux deux paramètres. Les coefficients des équations sont donnés dans le tableau 7.3.

Tableau 7.3: Coefficients des paramètres u_0 et u_1

coefficient	u_0	u_1
a	0.4711205727	7.5666144914
b	6.1007802241	-13.390881427
c	-4.4670045271	5.8569039298
d	7.2462214604	-0.4958992009
e	-7.7344394971	-0.4976798463

La deuxième étape

Après avoir établi l'expression de u en fonction de la température réduite et du facteur acentrique, cette nouvelle équation sera utilisée pour le calcul du paramètre α .

En suivant la même méthode que pour les équations généralisées, nous avons calculé la fonction α selon:

1. Pour chaque hydrocarbure appartenant à la famille des n-alcanes, allant du méthane au n-icosane, nous calculons la valeur de u par les équations (7.16) et (7.17) puis celle du paramètre α , et ce pour des températures réduites variant de 0.3 à 1.0 avec un incrément de 0.02. Quelques valeurs de α sont données dans le tableau 7.4.

Tableau 7.4: Quelques valeurs de alpha en fonction de la température réduite

hydrocarbure	$T_r = 0.3$	$T_r = 0.5$	$T_r = 0.7$	$T_r = 0.9$
propane	1.703387	1.424795	1.224842	1.062396
hexane	1.919756	1.545806	1.287164	1.080687
nonane	2.112766	1.65437	1.344261	1.097706
dodécane	2.283803	1.750852	1.395707	1.113242
pentadécane	2.419645	1.827538	1.436977	1.125843

Exemple de calcul du paramètre α :

Nous avons calculé le paramètre α pour le n-nonane à $T_r = 0.9$.

- Propriétés du n-nonane:

$$\omega = 0.4435$$

$$T_c = 594.6 \text{ K}$$

$$P_c = 22.9 \text{ bar}$$

- Calcul de la pression de saturation par l'équation de Twu: $P = 9.7327 \text{ bar}$.

- Calcul du paramètre u : $u = 2.627$

- Calcul du pseudo-facteur de compressibilité critique ξ par la méthode Newton-Raphson, après six itérations:

$$\xi = 0.294$$

- Calcul de Ω_b et Ω_a :

$$\Omega_b = 0.07319$$

$$\Omega_a = 0.47375$$

- Initialisation de α en utilisant la fonction α des équations d'état SRK et PR:

$$\alpha^0 = 1.120799 \text{ et } \alpha^1 = 1.105865$$

- Calcul des facteurs de compressibilité Z_V et Z_L pour chacune des estimations de α par la méthode de Newton-Raphson:

$$Z_V^0 = 0.697438, Z_V^1 = 0.704885$$

$$Z_L^0 = 0.058003, Z_L^1 = 0.059082$$

- Calcul de $\text{Ln}(f^V/f^L)$:

$$\text{Ln}(f^V/f^L)^0 = 5.64 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Ln}(f^V/f^L)^1 = 1.99 \cdot 10^{-2}$$

- Les valeurs de α sont calculées itérativement par la méthode Newton-Raphson jusqu'à ce que $\text{Ln}(f^V/f^L) \leq 10^{-5}$. La convergence est atteinte après trois itérations avec:

$$\alpha = 1.09771$$

$$\text{Ln}(f^V/f^L) = 1.26 \cdot 10^{-6}$$

Les isothermes réduites représentant α en fonction du facteur acentrique sont linéaires comme l'indique la figure 7.7

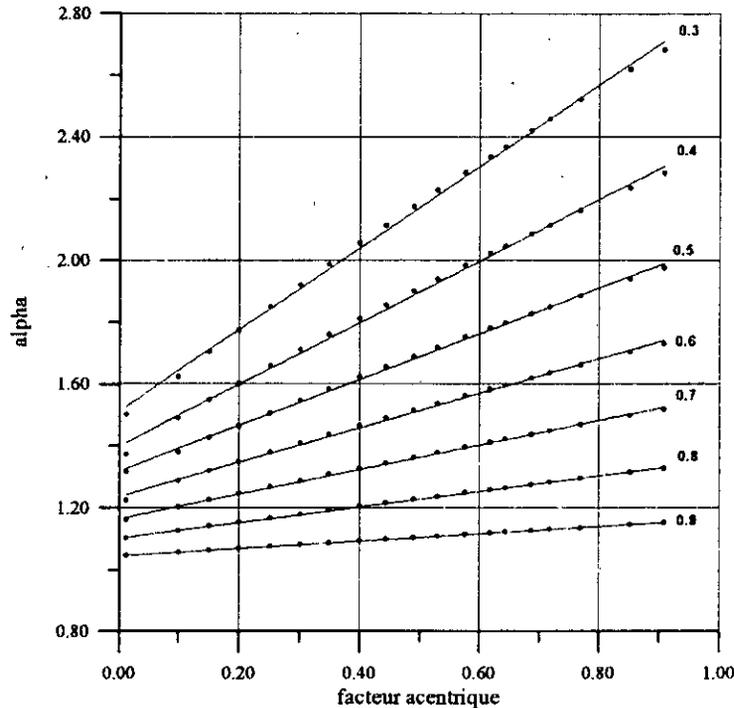


Figure 7.7 - Variation de α avec le facteur acentrique

Nous constatons qu'avec un paramètre ω variable le paramètre α conserve sa linéarité en fonction du facteur acentrique comme pour les équations d'état PRG, RKG, VDWG.

la fonction α sera donc exprimée sous la forme:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (2.47)$$

où

$\alpha^{(0)}$ représente l'ordonnée à l'origine.

$\alpha^{(1)}$ est déduite à partir de la pente de la droite représentant (α) en fonction du facteur acentrique

2. Les régressions des valeurs de α en fonction de ω permettent de déterminer l'ordonnée à l'origine ($\alpha^{(0)}$) ainsi que la pente ($\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}$) pour chaque valeur de T_r .

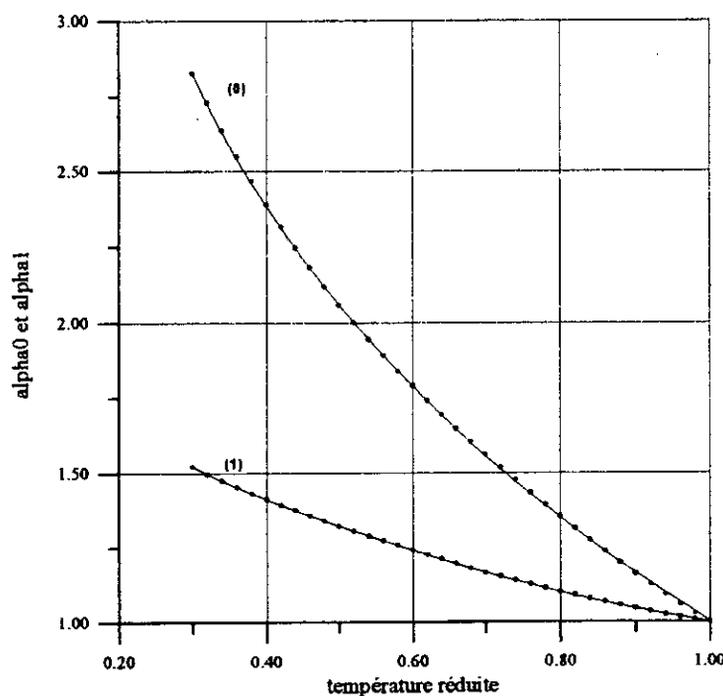
Un tableau de données ($T_r, \alpha^{(0)}$) et ($T_r, \alpha^{(1)}$) est alors établi pour la nouvelle équation d'état. Des valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ sont données dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5: Quelques valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ en fonction de la température

T_r	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
0.3	1.520145	2.826245
0.4	1.410996	2.389033
0.5	1.321309	2.056298
0.6	1.241226	1.788485
0.7	1.166312	1.559922
0.8	1.102297	1.352486
0.9	1.044707	1.162768
1.0	1.000000	1.000000

3. Les valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ sont représentées en fonction de la température réduite (figure 7.8), puis modélisées par une équation de type Wagner, telle que:

$$\alpha^{(0),(1)} = 1 + (a(1-T_r) + b(1-T_r)^2 + c(1-T_r)^3 + d(1-T_r)^4)/T_r \quad (6.2)$$

Figure 7.8 - Variations de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ avec la température

De la figure 7.8, nous constatons que l'équation de type Wagner (équation (6.2)), en trait plein, choisie pour la régression, corrèle bien les points correspondant aux valeurs de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$.

Les coefficients des expressions de $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$ sont donnés dans le tableau 7.6.

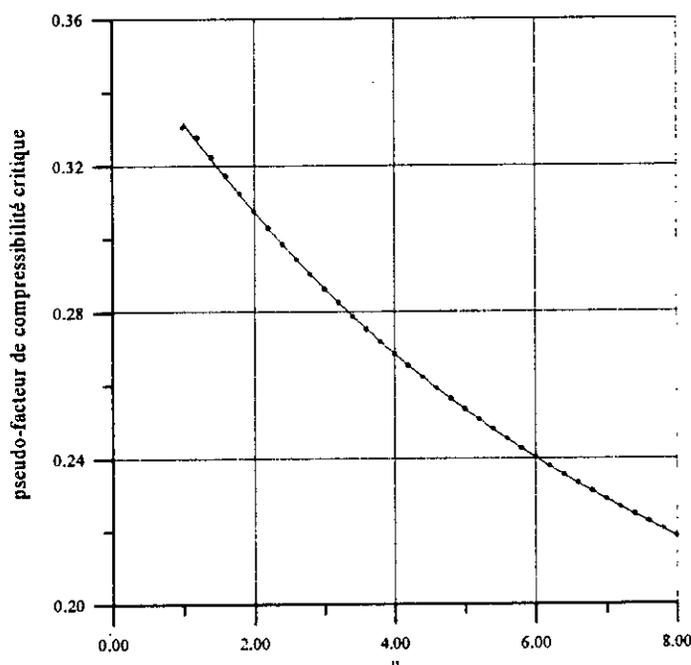
Tableau 7.6: Coefficients des paramètres $\alpha^{(0)}$ et $\alpha^{(1)}$

coefficient	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
a	0.3633987046	1.6693855558
b	0.1538171722	-0.5156321769
c	-0.6280311886	-1.0242254921
d	0.2342096175	0.2834239996

La troisième étape

En vue de simplifier l'application de l'équation d'état, nous proposons de résoudre l'équation (7.9) par la méthode itérative de Newton-Raphson pour différentes valeurs de u .

La figure 7.9 représente les variations de ξ en fonction du paramètre u .

Figure 7.9 - Variation du facteur de compressibilité critique avec u

Les valeurs de ξ calculées sont modélisées en fonction de u à l'aide d'un polynôme de degré trois selon l'expression suivante:

$$\xi = 0.360532 - 0.0308222u + 0.00226947u^2 - 7.96233 \cdot 10^{-5} u^3 \quad (7.18)$$

Enfin, l'équation d'état élaborée pour la densité liquide est la suivante:

$$P = RT/(V-b) - a(T)/(V^2 + ubV + (1-u)b^2) \quad (7.19)$$

$$u = u_0 + \omega u_1$$

$$\xi = 0.360532 - 0.0308222u + 0.00226947u^2 - 7.96233 \cdot 10^{-5} u^3$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c$$

$$\Omega_b = (3\xi - 1)/(1-u)$$

$$a(T) = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c \alpha$$

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

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

7.3 Application de la nouvelle équation d'état pour le calcul de la densité liquide

La nouvelle équation d'état a été établie pour améliorer la prédiction de la densité des liquides saturés, la première application serait alors le calcul de cette propriété.

Nous avons appliqué l'équation d'état aux alcanes (normaux et ramifiés), aux naphthènes (alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes) et aux aromatiques (alkylbenzènes) pour le calcul de la densité liquide.

Pour cela, nous avons évalué cette propriété pour chaque hydrocarbure dans un domaine de température réduite allant du point triple au point critique avec un incrément de 0.01. Les valeurs calculées sont comparées à celles données par l'équation de Rackett modifiée (Yaws et coll. 1991).

Sachant que l'équation d'état de Peng-Robinson fut développée pour la prédiction des densités liquides, nous avons donc effectué les mêmes calculs avec les équations d'état de type Peng-Robinson (l'équation originelle (1976) et la version élaborée par Twu et coll.(1995a)).

Les résultats sont donnés dans le tableau 7.7.

Nous noterons l'équation d'état pour la densité liquide : EEDL, l'équation d'état de Peng-Robinson (1976) : PR et celle de Twu et coll. (1995a) : TPR.

Tableau 7.7: Ecarts moyens en pour-cent pour le calcul de la densité liquide

hydrocarbure	nombre	points	EEDL	PR	TPR
n-alcanes	19	1191	1.10	8.20	8.20
alcanes ramifiés	45	3154	2.93	3.65	3.65
alkylbenzènes	15	981	3.47	6.42	6.41
alkylcyclopentanes	19	1309	4.87	11.65	11.58
alkylcyclohexanes	13	872	7.14	7.74	7.74
Moyenne	111	7507	3.54	6.60	6.59

Exemple de calcul de la densité liquide:

Nous avons calculé la densité liquide pour les trois équations d'état EEDL, PR et TPR pour le 1,2-diméthylcyclopentane à $T_r = 0.7$:

- Propriétés du 1,2-diméthylcyclopentane:

$$\omega = 0.269$$

$$T_c = 564.8 \text{ K}$$

$$P_c = 34.4 \text{ bar}$$

- Calcul de la densité liquide par Rackett: $d = 0.6763 \text{ g/ml}$.
- Calcul de la densité liquide pour les trois équations d'état considérées:

EEDL

$$u = 1.817$$

$$\xi = 0.3117$$

$$\Omega_b = 0.079306$$

$$\Omega_a = 0.452224$$

$$\alpha = 1.272061$$

$$Z_L = 0.00813$$

$$d_L = 0.6872 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 1.60 \%$$

PR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$\Omega_b = 0.077796$$

$$\Omega_a = 0.457235$$

$$\alpha = 1.844446$$

$$Z_L = 0.00784$$

$$d_L = 0.7032 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 3.98 \%$$

TPR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$\Omega_b = 0.077796$$

$$\Omega_a = 0.457235$$

$$\alpha = 1.265665$$

$$Z_L = 0.00790$$

$$d_L = 0.7028 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 3.92 \%$$

Nous constatons que l'équation d'état EEDL présente les écarts les plus faibles pour toutes les familles d'hydrocarbures considérées. La meilleure précision est enregistrée pour les n-alcanes, ceci est tout à fait prévisible car cette équation d'état a été établie à partir des données de ces hydrocarbures.

En comparant les moyennes globales, on observe que les équations d'état PR et TPR sont équivalentes avec un écart aux alentours de 6.60 %. Ce résultat était prévisible car elles ont la même expression volumétrique. Cet écart diminue pour atteindre 3.54 % avec l'équation EEDL, ceci signifie que nous avons amélioré la précision de près de 50 % par rapport aux équations de type Peng-Robinson.

Cependant, les équations d'état PR et TPR sont des équations d'état à deux paramètres, or l'équation d'état EEDL est une équation à trois paramètres. Il serait plus intéressant de la comparer à des équations d'état ayant plus de deux paramètres.

A cet effet, nous avons donc choisi deux équations d'état. La première est celle d'Adachi-Lu-Sugie (ALS) (équation (2.53)) et la seconde est celle de Jan-Tsai (JT) (équation (2.8)) établie pour la densité des liquides à la saturation. Les écarts obtenus sont donnés dans le tableau 7.8.

Tableau 7.8: Ecarts moyens en pour-cent pour le calcul de la densité liquide

hydrocarbure	nombre	points	EEDL	ALS	JT
n-alcanes	16	1008	0.75	3.05	3.85
alcanes ramifiés	33	2344	2.31	2.72	3.77
alkylbenzènes	11	736	4.16	6.91	6.26
alkylcyclopentanes	7	494	2.48	3.21	3.54
alkylcyclohexanes	4	260	3.64	6.08	4.72
Moyenne	71	4842	2.35	3.66	4.19

Exemple de calcul de la densité liquide:

Nous avons calculé la densité liquide à partir des équations d'état EEDL, ALS et JT pour le 2,2-diméthylpentane à $T_r = 0.9$.

- Propriétés du 2,2-diméthylpentane:

$$\omega = 0.287$$

$$T_c = 520.5 \text{ K}$$

$$P_c = 27.7 \text{ bar}$$

- Calcul de la densité liquide par l'équation de Rackett: $d = 0.4706 \text{ g/ml}$.

- Calcul de la densité liquide pour les trois équations d'état considérées:

EEDL

$$u = 2.358$$

$$\xi = 0.2993$$

$$\Omega_b = 0.075106$$

$$\Omega_a = 0.466882$$

$$\alpha = 1.079854$$

$$Z_L = 0.068555$$

$$d_L = 0.4784 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 1.68 \%$$

JT

$$u = 2.585$$

$$w = -2.422$$

$$\Omega_b = 0.085393$$

$$\Omega_a = 0.505574$$

$$\alpha = 1.081920$$

$$Z_L = 0.072353$$

$$d_L = 0.4581 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 2.64 \%$$

ALS

$$u = 1.960$$

$$w = -1.125$$

$$\Omega_b = 0.080105$$

$$\Omega_a = 0.461018$$

$$\alpha = 1.081499$$

$$Z_L = 0.072227$$

$$d_L = 0.4555 \text{ g/ml}$$

$$\text{écart} = 3.20 \%$$

En comparant les résultats des trois équations, nous constatons que l'équation d'état EEDL présente de plus faibles écarts que les équations d'état ALS et JT; ceci confirme l'aptitude de la nouvelle équation d'état à mieux représenter la densité des liquides saturés par rapport à d'autres équations d'état à quatre paramètres (ALS et JT).

7.4 Application de l'équation EEDL pour le calcul de la tension de vapeur

Nous avons appliqué l'équation d'état EEDL aux alcanes (normaux et ramifiés), aux naphthènes (alkylcyclopentanes et alkylcyclohexanes) et aux aromatiques (alkylbenzènes) pour le calcul de la tension de vapeur.

A cet effet, nous avons évalué cette propriété pour chacun des 86 hydrocarbures dans un domaine de températures allant du point triple au point critique avec un incrément de 0.01.

Les valeurs calculées par l'équation d'état sont comparées à celles données par l'équation de tension de vapeur établie par Wagner. Cette dernière est recommandée par Reid et coll. (1988) et possède des constantes optimisées pour chaque hydrocarbure.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 7.9.

Tableau 7.9: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de la tension de vapeur

hydrocarbure	nombre	points	EEDL	PR	TPR
n-alcanes	10	537	1.76	1.55	0.92
alcanes ramifiés	37	1975	1.08	1.71	0.92
alkylbenzènes	19	870	1.91	1.71	1.85
alkylcyclopentanes	11	511	2.32	2.36	2.28
alkylcyclohexanes	9	416	2.57	2.57	2.20
Moyenne	86	4309	1.62	1.85	1.39

Exemple de calcul de la tension de vapeur par l'équation d'état EEDL:

Nous avons calculé la tension de vapeur par l'équation d'état EEDL pour le 1-méthyl-2-éthylbenzène à $T_r = 0.8$.

- Propriétés du 1-méthyl-2-éthylbenzène:

$$\omega = 0.294$$

$$T_c = 651 \text{ K}$$

$$P_c = 30.4 \text{ bar}$$

- Calcul de la tension de vapeur par l'équation de Wagner: $P = 5.4715 \text{ bar}$.

- Calcul du paramètre u : $u = 1.972$.

- Calcul de ξ : $\xi = 0.3081$.

- Calcul de Ω_b : $\Omega_b = 0.07802$.

- Calcul de Ω_a : $\Omega_a = 0.45646$.

- Calcul de α : $\alpha = 1.17461$.

- Initialisation de la pression par l'équation de Twu et celle de Lee-Kesler:

$$P^0 = 5.3923 \text{ bar et } P^1 = 5.4152 \text{ bar.}$$

- Calcul des facteurs de compressibilité Z_V et Z_L pour chacune des estimations de tension de vapeur par la méthode de Newton-Raphson:

$$Z_V^0 = 0.853151, Z_V^1 = 0.853151$$

$$Z_L^0 = 0.025510, Z_L^1 = 0.025618$$

- Calcul de $\ln(f^V/f^L)$:

$$\ln(f^V/f^L)^0 = -7.42 \cdot 10^{-7}$$

$$\ln(f^V/f^L)^1 = 4.32 \cdot 10^{-7}$$

- La valeur de la tension de vapeur est calculée itérativement par la méthode de Newton-Raphson jusqu'à ce que $\ln(f^V/f^L) \leq 10^{-5}$, après trois itérations:

$$\ln(f^V/f^L) = 4.32 \cdot 10^{-7}$$

$$P = 5.44091 \text{ bar}$$

$$\text{écart} = 0.56 \%$$

L'équation EEDL, établie à partir des données des n-alcanes, s'applique aux autres familles d'hydrocarbures pour le calcul de la tension de vapeur, ceci est dû au paramètre α obéissant à la loi des états correspondants.

L'équation d'état EEDL présentant un écart de 1.62 % est meilleure que l'équation d'état de PR (1.79 %) mais elle est en retrait par rapport à l'équation d'état de TPR (1.40 %). Cependant, ce retrait de 0.22 % est négligeable devant la performance de 3.05 % enregistrée lors du calcul de la densité liquide qui est l'objectif de l'équation d'état EEDL.

7.5 Application de l'équation EEDL pour le calcul d'autres propriétés thermodynamiques

Nous avons appliqué l'équation d'état EEDL pour le calcul des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation, les volumes spécifiques vapeur et liquide. Les valeurs calculées par l'équation d'état ont été comparées à des données expérimentales (Perry et Chilton, 1990). Dans le cas de l'éthane et du propane, les données expérimentales sont données par Raznjevic (1976).

Les résultats concernant le calcul du volume spécifique de la vapeur et du liquide saturés sont donnés dans le tableau 7.10.

Tableau 7.10: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul des volumes spécifiques vapeur et liquide

Hydrocarbure	points	T_r	volume spécifique vapeur			points	T_r	volume spécifique liquide		
			EEDL	PR	TPR			EEDL	PR	TPR
méthane	20	0.5-0.997	5.39	1.06	0.83	20	0.5-0.997	1.27	8.12	8.16
éthane	27	0.53-0.99	2.56	1.24	1.21	26	0.57-0.98	1.51	5.64	5.63
propane	27	0.52-0.87	1.91	1.10	1.37	27	0.52-0.87	0.17	4.94	4.91
butane	29	0.33-0.99	4.94	3.45	3.86	28	0.33-0.96	0.53	4.06	4.11
heptane	15	0.55-0.93	1.35	1.24	0.70	25	0.37-0.96	0.43	2.58	2.56
octane	17	0.42-0.98	1.66	3.76	3.03	16	0.42-0.95	1.10	5.15	5.16
nonane	13	0.50-0.91	4.63	5.90	4.02	15	0.50-0.97	0.75	5.30	5.34
décane	16	0.45-0.94	3.77	4.65	3.37	17	0.42-0.94	1.39	7.11	7.06
isobutane	21	0.34-0.98	1.20	4.35	1.33	22	0.29-0.98	1.18	4.85	4.88
benzène	28	0.52-0.996	1.55	1.48	0.90	27	0.52-0.98	1.50	3.09	3.11
toluène	23	0.46-0.997	2.80	3.21	1.98	22	0.46-0.95	2.14	1.71	1.73
éthylène	17	0.39-0.96	3.25	4.84	3.56	17	0.39-0.96	2.23	5.34	5.35
propylène	21	0.44-0.99	2.93	1.58	0.64	21	0.44-0.99	0.75	5.45	5.45
Moyenne	274		2.88	2.70	1.97	283		1.11	4.72	4.73

En se référant aux données expérimentales, nous constatons que l'équation d'état EEDL présente une nette amélioration lors du calcul du volume spécifique liquide avec un écart de 1.11 % contre 4.72 % pour l'équation d'état PR et 4.73 % pour l'équation d'état TPR. Cependant, pour le calcul du volume spécifique vapeur, l'équation d'état EEDL présente un retrait par rapport aux deux autres équations, qui reste acceptable comparé à l'amélioration réalisée lors du calcul du volume spécifique liquide.

Exemple de calcul des volumes spécifiques vapeur et liquide:

Nous calculons le volume spécifique vapeur et liquide de l'éthylène à 220 K par les trois équations d'état EEDL, PR et TPR.

- propriétés de l'éthylène:

$$\omega = 0.089$$

$$T_c = 282.4 \text{ K}$$

$$P_c = 50.4 \text{ bar}$$

$$MM = 28.054 \text{ g/mole}$$

$$P^{\text{exp}} = 9.560 \text{ bar}$$

$$V_L^{\text{exp}} = 2.056 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V^{\text{exp}} = 0.057 \text{ m}^3/\text{kg}$$

EEDL

$$u = 1.485$$

$$\xi = 0.320$$

$$A = 0.15653$$

$$B = 0.01989$$

- Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.13945$$

$$P = 9.489 \text{ bar}$$

- Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 3.369 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8797$$

- Calcul des volumes spécifiques liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 2.057 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.058 \text{ m}^3/\text{kg}$$

- Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.74 \%$$

$$V_L : 0.05 \%$$

$$V_V : 1.75 \%$$

PR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$A = 0.15971$$

$$B = 0.01885$$

- Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.12324$$

$$P = 9.512 \text{ bar}$$

- Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.813 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8411$$

- Calcul des volumes spécifiques liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 1.928 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.058 \text{ m}^3/\text{kg}$$

- Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.50 \%$$

$$V_L : 6.23 \%$$

$$V_V : 1.75 \%$$

TPR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$A = 0.15972$$

$$B = 0.01885$$

- Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.12321$$

$$P = 9.513 \text{ bar}$$

- Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.813 \cdot 10^{-2}$$

$$Z_V = 0.8411$$

- Calcul des volumes spécifiques liq. et vap.

$$V_L = Z_L R T / (P MM)$$

$$= 1.928 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$V_V = Z_V R T / (P MM)$$

$$= 0.058 \text{ m}^3/\text{kg}$$

- Calcul des écarts absolus:

$$P : 0.49 \%$$

$$V_L : 6.23 \%$$

$$V_V : 1.75 \%$$

Pour appliquer l'équation d'état EEDL au calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation, nous avons déterminé les expressions de ces deux grandeurs thermodynamiques en utilisant l'équation (7.19) et par intégration des équations (1.17) et (1.18). Les expressions obtenues sont données en annexe C. A l'aide de ces deux équations, nous avons calculé l'enthalpie et l'entropie de vaporisation; toutefois, les écarts obtenus par rapport aux données expérimentales sont assez élevés (de l'ordre de 25 %). Ceci peut s'expliquer par le fait que notre approche consiste à faire varier le paramètre u en fonction de la température afin d'améliorer l'estimation de la densité des liquides à la saturation. Cet artifice mathématique a permis de mieux approcher la densité des liquides à la saturation mais implique l'apparition du terme $(\partial u / \partial T)$ dans les expressions de l'enthalpie et de l'entropie résiduelles. Cependant, la variation du paramètre u en fonction de la température ne correspond à aucune réalité physique, contrairement au paramètre a qui est un terme d'énergie (dépendant de la température) établi à partir de la théorie de Van der Waals. A partir de cette constatation, nous proposons donc d'annuler le terme $(\partial u / \partial T)$ lors du calcul de l'enthalpie et de l'entropie résiduelles.

Nous proposons alors de recalculer l'enthalpie et l'entropie de vaporisation en tenant compte de cette modification. En effet, les estimations de l'équation EEDL sont nettement améliorées. L'essentiel des résultats est donné dans le tableau 7.11.

Tableau 7.11: Ecart moyen en pour-cent pour le calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation

Hydrocarbure	points	T _r	ΔH _{vap}			points	T _r	ΔS _{vap}		
			EEDL	PR	TPR			EEDL	PR	TPR
méthane	19	0.50-0.97	5.22	1.45	1.19	19	0.50-0.97	6.06	2.42	2.14
éthane	26	0.57-0.99	4.00	2.24	2.29	26	0.57-0.98	4.03	2.23	2.28
propane	27	0.52-0.87	2.19	0.45	0.85	27	0.52-0.87	2.18	0.45	0.85
butane	29	0.33-0.99	1.91	2.24	2.51	29	0.33-0.99	1.89	2.17	2.46
heptane	19	0.37-0.74	0.82	0.77	2.45	19	0.37-0.74	0.84	0.76	2.46
octane	17	0.42-0.98	2.09	3.23	3.25	17	0.42-0.98	2.65	3.16	4.60
nonane	14	0.44-0.87	4.61	5.06	4.46	14	0.44-0.87	4.25	4.59	4.98
décane	18	0.42-0.97	2.06	2.31	2.21	18	0.42-0.97	1.80	1.88	2.48
isobutane	22	0.29-0.98	2.71	1.85	1.32	22	0.29-0.98	2.59	1.99	1.12
benzène	27	0.52-0.98	1.84	1.46	1.06	25	0.52-0.98	1.78	1.61	1.17
toluène	22	0.46-0.95	1.50	1.99	1.74	22	0.46-0.95	1.48	1.99	1.71
éthylène	17	0.39-0.96	2.98	2.14	1.44	12	0.57-0.96	3.76	1.98	1.85
propylène	21	0.44-0.99	3.00	1.41	1.41	21	0.44-0.99	3.13	1.38	1.54
Moyenne	278		2.43	1.92	1.91	271		2.70	1.94	2.14

Comme pour le volume spécifique vapeur, nous pouvons constater que l'équation d'état EEDL accuse un retrait, par rapport aux équations d'état PR et TPR, qui reste toutefois acceptable.

Exemple de calcul de l'enthalpie et de l'entropie de vaporisation:

Nous calculons l'enthalpie et l'entropie de vaporisation du toluène à 310 K par les trois équations d'état EEDL, PR et TPR

• propriétés du toluène:

$$\omega = 0.263$$

$$T_c = 591.8 \text{ K}$$

$$P_c = 41.0 \text{ bar}$$

$$MM = 92.141 \text{ g/mole}$$

$$P^{exp} = 0.0682 \text{ bar}$$

$$\Delta H_{vap}^{exp} = 405.5 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta S_{vap}^{exp} = 1.309 \text{ kJ/kg K}$$

EEDL

$$u = 1.854$$

$$\xi = 0.311$$

$$A = 4.000 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2.466 \cdot 10^{-4}$$

• Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.48319$$

$$P = 0.0670 \text{ bar}$$

• Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.8688 \cdot 10^{-4}$$

$$Z_V = 0.9962$$

• Calcul de ΔH_{vap}

$$\Delta H_{vap} = 404.2 \text{ kJ/kg}$$

• Calcul de ΔS_{vap}

$$\Delta S_{vap} = 1.304 \text{ kJ/kg K}$$

PR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$A = 4.209 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2.561 \cdot 10^{-4}$$

• Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.46502$$

$$P = 0.0707 \text{ bar}$$

• Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.9780 \cdot 10^{-4}$$

$$Z_V = 0.9960$$

• Calcul de ΔH_{vap}

$$\Delta H_{vap} = 397.7 \text{ kJ/kg}$$

• Calcul de ΔS_{vap}

$$\Delta S_{vap} = 1.283 \text{ kJ/kg K}$$

TPR

$$u = 2$$

$$w = -1$$

$$A = 4.056 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 2.457 \cdot 10^{-4}$$

• Calcul de α et de la pression de saturation:

$$\alpha = 1.47168$$

$$P = 0.0672 \text{ bar}$$

• Calcul de Z_L et Z_V :

$$Z_L = 2.8544 \cdot 10^{-4}$$

$$Z_V = 0.9962$$

• Calcul de ΔH_{vap}

$$\Delta H_{vap} = 408.6 \text{ kJ/kg}$$

• Calcul de ΔS_{vap}

$$\Delta S_{vap} = 1.318 \text{ kJ/kg K}$$

•Calcul des écarts absolus:

P : 1.76 %

 ΔH_{vap} : 0.32 % ΔS_{vap} : 0.38 %

•Calcul des écarts absolus:

P : 3.66 %

 ΔH_{vap} : 1.92 % ΔS_{vap} : 1.99 %

•Calcul des écarts absolus:

P : 1.47 %

 ΔH_{vap} : 0.76 % ΔS_{vap} : 0.69 %

7.6 Conclusion

Le but de notre travail est d'élaborer une nouvelle équation d'état permettant d'améliorer la prédiction de la densité des liquides à la saturation. Notre approche est de considérer le paramètre u de l'équation d'état fonction de la température et du facteur acentrique.

La nouvelle équation d'état (EEDL) ainsi établie a été appliquée au calcul de la densité des liquides à la saturation d'hydrocarbures de structures chimiques différentes, puis comparée à des équations d'état cubiques de deux et quatre paramètres. Nous avons pu constater que l'équation d'état EEDL présente une nette amélioration de la prédiction de la densité des liquides saturés, ce qui constitue l'objectif de cette étude.

De plus, nous avons utilisé une forme mathématique de type Wagner pour exprimer la fonction α de l'équation d'état, ceci permet de bien reproduire la tension de vapeur des hydrocarbures. En ce qui concerne le volume spécifique vapeur, l'enthalpie et l'entropie de vaporisation, nous observons un léger retrait de l'équation d'état EEDL par rapport aux équations d'état de Peng-Robinson (1976) et de Twu et coll. (1995a); ceci s'explique par le fait qu'il n'existe pas d'équation d'état cubique pouvant couvrir toutes les propriétés thermodynamiques à la fois (Peng et Robinson, 1976).

8. APPLICATION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES ET AUX FRACTIONS PETROLIERES

Les nouvelles équations d'état généralisées ont été élaborées à partir des données des corps purs puis appliquées au calcul de leurs propriétés thermodynamiques. En général, elles donnent d'assez bons résultats. Cependant, il est indispensable d'appliquer ces équations d'état aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières.

A cet effet, nous avons utilisé la règle de mélange conventionnelle en considérant les coefficients d'interaction binaires nuls.

8.1 Application des équations d'état aux mélanges

8.1.1 Mélange Propane-CO₂

Phase hétérogène

Pour le binaire Propane-CO₂, nous avons calculé la pression de bulle, la composition de la bulle ainsi que les volumes molaires liquide et vapeur, et ce à deux températures pour plusieurs compositions de la charge liquide.

Les valeurs calculées sont comparées à des données expérimentales fournies par Sage et coll. (1951b). Les écarts sont présentés dans le tableau 8.1.

Tableau 8.1: Ecart moyen en pour-cent des propriétés du mélange propane-CO₂

T (K)	propriété	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
277.6	P	10	21.14	21.04	21.34	20.56	21.37	20.47
	y	10	20.82	20.78	21.29	21.22	21.41	21.29
	V _v	10	31.93	31.75	34.22	32.72	36.68	34.90
	V _L	10	5.81	5.80	6.46	6.67	37.36	37.61
294.3	P	15	18.05	17.91	18.20	17.56	18.23	17.49
	y	15	16.13	16.03	16.69	16.56	16.83	16.65
	V _v	15	27.41	27.11	30.82	29.45	34.82	33.22
	V _L	15	5.29	5.29	7.83	8.17	36.02	36.42

Nous constatons que les écarts enregistrés lors du calcul de la pression de bulle, la composition de la phase vapeur et le volume molaire vapeur sont élevés. Ceci peut être expliqué par le fait que le CO₂ n'est pas un hydrocarbure, de plus il comprend un hétéroatome. Il aurait été plus rigoureux d'évaluer les coefficients d'interaction binaire. Cependant pour le calcul du volume molaire liquide les équations de type RK et PR donnent des écarts acceptables tandis que les équations de type VDW présentent des écarts élevés.

Phase homogène

Pour le même binaire, nous avons calculé le volume molaire du liquide refroidi par les six équations d'état et ce pour quatre compositions de la charge en faisant varier la pression. Les écarts par rapport aux données expérimentales, sont présentés dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2: Ecart moyens en pour-cent du volume molaire liquide du mélange propane-CO₂

x_{propane}	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
0.2064	20	7.65	7.62	3.48	3.63	34.79	34.98
0.4116	20	9.07	9.06	1.94	2.05	34.15	34.29
0.5963	20	9.02	9.00	2.06	2.14	35.36	35.47
0.8038	20	8.27	8.27	2.94	2.99	37.53	37.61

Comme pour les corps purs les équations de type VDW présentent des écarts élevés (supérieurs à 30 %), par contre les équations de type PR sont en retrait par rapport aux équations de type RK; l'équation d'état RKG étant celle qui présente les meilleurs écarts pour le calcul du volume molaire liquide du binaire propane-CO₂.

8.1.2 Mélange Pentane-Propane

Phase hétérogène

Pour le binaire Pentane-Propane, nous avons calculé la pression de bulle, la composition de la bulle ainsi que les volumes spécifiques liquide et vapeur, et ce à deux températures pour plusieurs compositions de la charge liquide.

Les valeurs calculées par les équations d'état sont comparées aux données expérimentales de Sage et coll. (1940). Les résultats sont présentés dans le tableau 8.3.

Tableau 8.3: Ecart moyens en pour-cent des propriétés du mélange pentane-propane

T (K)	propriété	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
344.3	P	9	4.34	4.24	4.01	3.32	3.98	3.14
	y	9	15.14	14.68	14.12	14.00	13.95	13.88
	V _v	9	10.27	10.35	9.29	10.17	8.25	8.93
	V _L	9	2.43	2.46	11.56	11.72	44.60	44.80
360.9	P	9	4.30	4.26	3.95	3.40	3.89	3.24
	y	9	20.04	19.88	18.86	19.42	18.67	19.35
	V _v	9	6.69	6.75	5.84	6.17	5.62	5.88
	V _L	9	2.95	3.00	13.25	13.47	44.05	44.32

Du tableau 8.3, nous pouvons constater qu'en général les écarts sont plus faibles que pour le mélange précédent, ceci s'explique par le fait qu'il s'agit de deux hydrocarbures et dans ce cas la règle de mélange appliquée est plus appropriée pour ce mélange que pour le binaire propane-CO₂.

Nous remarquons que ce n'est pas une seule et même équation d'état qui présente les meilleurs écarts pour les quatre propriétés calculées. En effet, pour la pression de bulle et la composition de la phase vapeur c'est l'équation d'état SVDW qui est la plus précise, pour le volume spécifique vapeur c'est l'équation d'état VDWG tandis que pour le volume spécifique liquide c'est celle de PRG.

Phase homogène

Pour le binaire pentane-propane ($z_{\text{pentane}} = 0.1468$), nous avons calculé le facteur de compressibilité vapeur à deux températures et à différentes pressions.

Les écarts présentés dans le tableau 8.4 ont été calculés par rapport à des valeurs expérimentales données par Sage et coll. (1940).

Tableau 8.4: Ecart moyen en pour-cent du facteur de compressibilité vapeur du mélange pentane-propane ($z_{\text{pentane}} = 0.1468$)

T (K)	points	PRG	PR	RKG	RK	VDW	SVDW
344.3	6	0.29	0.28	0.50	0.52	1.01	1.03
360.9	8	0.89	0.88	0.30	0.31	0.98	1.01

Du tableau 8.4, nous constatons que les équations d'état de même type présentent des écarts pratiquement identiques. Pour une température de 344.3 K les équations d'état de type PR présentent les écarts les plus faibles tandis que pour une température de 360.9 K ce sont les équations d'état de type RK qui sont les plus précises.

8.1.3 Mélange Propène-PropanePhase hétérogène

Pour le mélange propène-propane, nous avons calculé la pression de bulle et la composition de la phase vapeur pour cinq températures et à différentes pressions.

Les écarts par rapport aux données expérimentales de Sage et coll. (1951a) sont présentés dans le tableau 8.5.

Tableau 8.5: Ecart moyen en pour-cent des propriétés du mélange propène-propane

T (K)	propriété	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
260.9	P	9	2.26	2.26	2.23	1.96	2.26	1.90
	y	9	2.02	2.02	2.02	1.97	2.01	1.96
277.6	P	9	1.41	1.48	1.35	0.66	1.39	0.55
	y	9	1.63	1.61	1.60	1.58	1.60	1.57
310.9	P	9	1.18	1.02	1.16	0.34	1.18	0.36
	y	9	1.24	1.22	1.20	1.22	1.20	1.22
344.3	P	9	0.66	0.41	0.70	0.37	0.72	0.49
	y	9	0.64	0.65	0.60	0.65	0.59	0.65
360.9	P	9	0.69	0.54	0.74	0.39	0.76	0.37
	y	9	0.56	0.59	0.51	0.60	0.50	0.60

Nous constatons que les écarts sont acceptables pour les six équations d'état considérées ceci s'explique par le fait que le propène et le propane ont des structures chimiques assez rapprochées. Nous observons que les écarts diminuent quand la température augmente pour les

six équations d'état étudiées. En général, c'est l'équation d'état SVDW qui présentent les écarts les plus faibles pour les deux propriétés calculées.

Phase homogène

En faisant varier la pression nous avons calculé les facteurs de compressibilité liquide et vapeur pour deux mélanges propène-propane à deux températures différentes.

Les écarts calculés par rapport aux données expérimentales sont donnés dans les tableaux 8.6 et 8.7.

Tableau 8.6: *Ecarts moyens en pour-cent du facteur de compressibilité vapeur du mélange propène-propane*

T (K)	$z_{\text{propène}}$	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
344.3	0.2411	7	0.10	0.09	0.51	0.55	1.27	1.32
	0.6289	8	0.45	0.45	0.38	0.48	1.29	1.35
360.9	0.2411	10	0.73	0.70	0.38	0.48	1.79	1.91
	0.6289	10	0.52	0.52	0.63	0.71	1.97	2.06

Tableau 8.7: *Ecarts moyens en pour-cent du facteur de compressibilité liquide du mélange propène-propane*

T (K)	$z_{\text{propène}}$	points	PRG	PR	RKG	RK	VDWG	SVDW
344.3	0.2411	22	6.60	6.59	4.73	4.88	37.98	38.16
	0.6289	22	5.84	5.80	5.25	5.46	36.26	36.50
360.9	0.2411	20	6.55	6.53	4.79	4.94	37.83	38.02
	0.6289	20	5.68	5.63	5.46	5.67	36.22	36.46

En comparant les équations d'état par type, nous constatons que les équations d'état RKG et VDWG sont plus précises que les équations d'état SRK et SVDW respectivement, tandis que l'équation d'état PRG est équivalente à l'équation d'état PR. De manière générale, c'est l'équation RKG qui reproduit le mieux les facteurs de compressibilité de ce mélange.

8.2 Application des équations d'état à des fractions pétrolières

Dans cette partie du travail, nous proposons d'appliquer les équations d'état cubiques à deux fractions pétrolières (coupes naphas) afin d'effectuer des calculs de flashes isothermes.

8.2.1 Caractéristiques des coupes

Des données expérimentales concernant les coupes naphas étudiées ont été recueillies (Van Winkle et coll., 1953). Ces fractions pétrolières ont été commercialisées par Pan American Refining Co. et Humble Oil and Refining Co.

Les caractéristiques de ces deux naphas sont données dans le tableau 8.8.

Tableau 8.8: Caractéristiques des deux coupes naphtas étudiées

	Fraction pétrolière 1	Fraction pétrolière 2
ASTM vol.	Température (°F)	Température (°F)
0	331	340
10	371	371
20	391	391
30	408	400
40	423	414
50	437	430
60	453	441
70	472	457
80	492	472
90	531	495
100	581	522
°API	43	43
Masse molaire	138	135
K_{uop}	11.90	11.86

8.2.2 Conversion

Pour pouvoir appliquer une méthode de caractérisation, il est nécessaire de disposer d'une TBP molaire. La conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire s'effectue en deux étapes:

1. Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP volumétrique:

L'abaque (1) (annexe D) permet de déterminer le point 50% de la TBP volumétrique à partir du point 50% de l'ASTM. L'abaque (2) (annexe D) estime la différence de température entre deux points consécutifs de la TBP à partir de la différence de température correspondante de l'ASTM.

Exemple de calcul:

Nous proposons de calculer le point 50% et 30% de la TBP volumétrique de la fraction pétrolière 1 (FP1).

• Calcul du point 50%

$$T_{50}(\text{ASTM}) = 437 \text{ °F.}$$

De l'abaque (1), on trouve $\Delta T_{50} = + 14 \text{ °F}$, d'où:

$$\begin{aligned} T_{50}(\text{TBP}) &= T_{50}(\text{ASTM}) + \Delta T_{50} \\ &= 437 + 14 \\ &= 451 \text{ °F.} \end{aligned}$$

• Calcul du point 30%

$$\Delta T_{50-30}(\text{ASTM}) = 29 \text{ °F}$$

De l'abaque (2), on trouve $\Delta T_{50-30}(\text{TBP}) = -45 \text{ °F}$, d'où:

$$T_{30}(\text{TBP}) = T_{50}(\text{TBP}) + \Delta T_{50-30}(\text{TBP}) = 451 - 45$$

$$T_{30}(\text{TBP}) = 406 \text{ }^\circ\text{F.}$$

2. Conversion de la TBP volumétrique en TBP molaire à partir de l'abaque (3) (annexe D):

Connaissant la pente 10-90% de la TBP volumétrique et du Kuop de la fraction pétrolière, nous pouvons déterminer la quantité qu'il faut rajouter au pourcentage volumétrique pour obtenir le pourcentage molaire.

Exemple de calcul:

Nous proposons de calculer le pourcentage molaire correspondant au point 10% volumétrique de la fraction pétrolière FP1.

- Calcul de la pente 10-90% de la TBP volumétrique:

$$S = (569 - 345) / (90 - 10) = 2.8$$

$$\text{Kuop} = 11.9$$

De l'abaque (3), on trouve $\Delta\% = 2.3$, d'où:

$$x = 10 + \Delta\%$$

$$= 10 + 2.3$$

$$= 12.3\%$$

Les résultats de cette conversion pour les deux naphas sont donnés dans les tableaux 8.9 et 8.10.

Tableau 8.9: Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP1

%V	ASTM(°F)	TBP vol.(°F)	TBP mol.(K)	% molaire
0	331	277	409.3	0
10	371	345	447.1	12.3
30	408	406	480.9	35.0
50	437	451	505.9	55.8
70	472	500	533.2	74.6
90	531	569	571.5	91.85
100	581	623	601.5	100.0

Tableau 8.10: Conversion de l'ASTM volumétrique en TBP molaire de la fraction pétrolière FP2

%V	ASTM(°F)	TBP vol.(°F)	TBP mol.(K)	% molaire
0	340	289	415.9	0
10	371	346	447.6	11.9
30	400	397	475.9	34.1
50	430	443	501.5	54.8
70	457	482	523.2	73.8
90	495	530	549.8	91.5
100	522	561	567.1	100.0

8.2.3 Caractérisation

Une fois la conversion effectuée, nous pouvons tracer les courbes TBP molaire des deux fractions pétrolières. En suivant les recommandations de Pedersen et coll., le lissage des courbes se fait à l'aide d'un polynôme de degré cinq (figures 8.1 et 8.2).

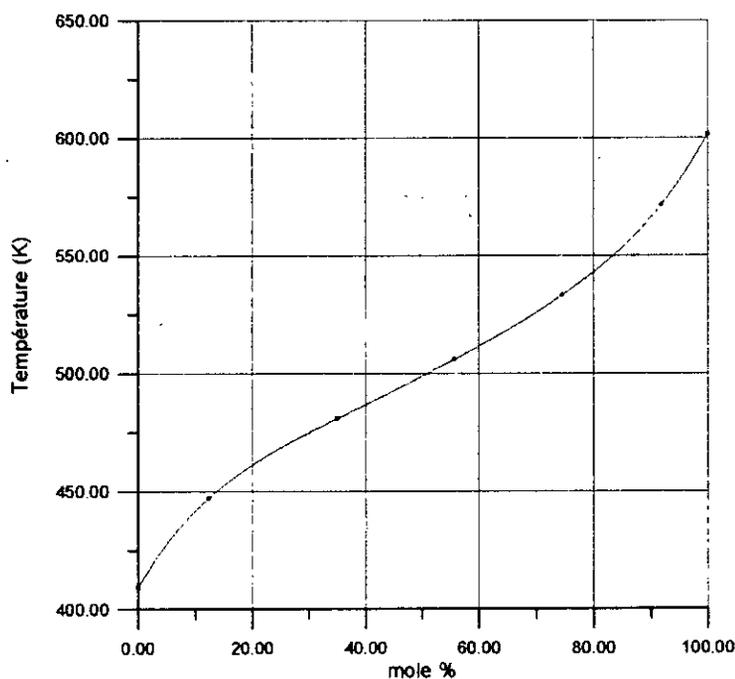


Figure 8.1 - Courbe TBP de la fraction pétrolière FP1

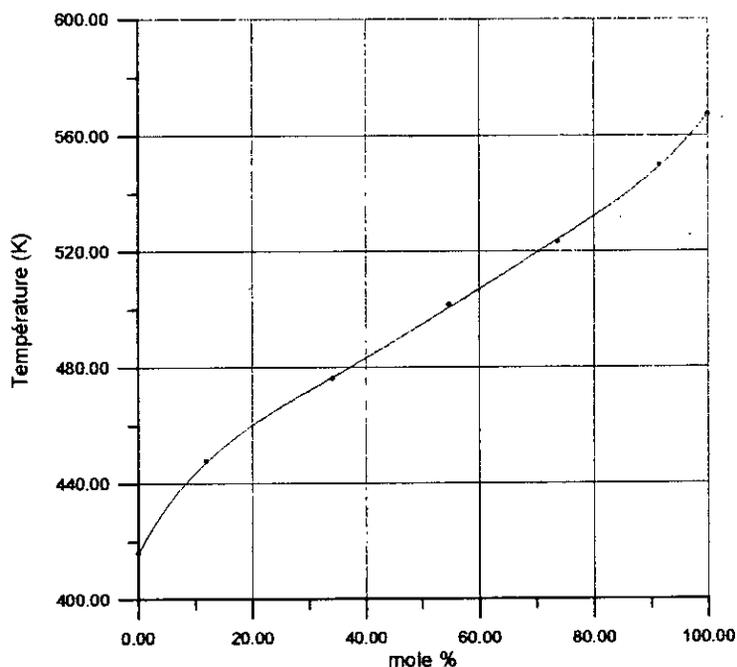


Figure 8.2 - Courbe TBP de la fraction pétrolière FP2

En suivant la procédure donnée par Pedersen et coll. (1989), nous subdivisons les deux fractions pétrolières en coupes délimitées par les températures d'ébullition des n-alcane. Ces coupes correspondent aux pseudo-composés caractérisant les fractions pétrolières.

Pour chaque pseudo-composé, nous déterminons son pourcentage molaire et sa température d'ébullition correspondant au point milieu de la coupe considérée. En utilisant la composition de chaque fraction calculée par Riazi-Daubert (1987), nous déterminons la specific-gravity (notée SG) de chaque pseudo-composé par les équations de Riazi-Al-Sahhaf (1995). Les propriétés critiques des pseudo-composés sont calculées par les équations de Lee-Kesler (1976) et le facteur acentrique par celle de Thomassen et coll.(1986). Ces différentes corrélations sont données en annexe B.

Les propriétés des pseudo-composés sont donnés dans les tableaux 8.11 et 8.12.

Tableau 8.11: Caractérisation de la fraction pétrolière FP1

pseudo-composé	% mol.	T_{eb} (K)	spec. grav.	T_c (K)	P_c (bar)	ω
coupe C8	3.29	417.8	0.785	604.6	28.49	0.348
coupe C9	8.55	437.4	0.790	623.0	26.17	0.386
coupe C10	12.50	458.5	0.795	642.1	23.89	0.430
coupe C11	16.45	477.5	0.799	658.9	21.99	0.471
coupe C12	16.45	498.3	0.803	676.7	20.09	0.519
coupe C13	16.45	519.0	0.807	693.9	18.34	0.569
coupe C14	6.58	537.7	0.810	709.2	16.89	0.617
coupe C15	7.23	550.8	0.812	719.6	15.94	0.652
coupe C16	5.26	566.8	0.814	732.0	14.86	0.695
coupe C17	3.26	580.9	0.816	743.1	13.93	0.737
coupe C18	3.26	593.2	0.818	752.5	13.18	0.773

Tableau 8.12: Caractérisation de la fraction pétrolière FP2

pseudo-composé	% mol.	T_{eb} (K)	spec. grav.	T_c (K)	P_c (bar)	ω
coupe C9	11.51	434.3	0.789	620.1	26.52	0.345
coupe C10	16.12	459.3	0.795	642.8	23.80	0.419
coupe C11	17.43	478.7	0.799	659.9	21.88	0.478
coupe C12	16.78	498.7	0.803	677.0	20.05	0.539
coupe C13	14.15	518.0	0.806	693.1	18.42	0.598
coupe C14	12.50	534.8	0.809	706.8	17.11	0.649
coupe C15	11.51	554.8	0.812	722.8	15.66	0.710

Exemple de calcul:

Nous proposons de calculer les propriétés de la coupe C₈ de la fraction pétrolière FP1.

- Calcul de la composition de la fraction FP1 par les équations de Riazi-Daubert (1987):

$$X_P = 0.42$$

$$X_N = 0.29$$

$$X_A = 0.29$$

• La coupe C_8 sera assimilée à une paraffine, à un naphène puis à un aromatique pour le calcul des masses molaires par les équations de Riazi-Al-Sahhaf (1995):

$$MM_P = 124.7$$

$$MM_N = 118.7$$

$$MM_A = 110.8$$

• A partir de ces masses molaires nous calculons les densités correspondantes:

$$SG_P = 0.720$$

$$SG_N = 0.794$$

$$SG_A = 0.869$$

• Calcul de la densité moyenne de la coupe C_8 :

$$SG = X_P SG_P + X_N SG_N + X_A SG_A = 0.785$$

• Calcul des propriétés critiques à partir des corrélations de Lee-Kesler (1976):

$$T_c = 604.6 \text{ K}$$

$$P_c = 28.49 \text{ bar}$$

• Calcul du facteur acentrique à partir de la corrélation de Thomassen et coll. (1986):

$$\omega = 0.348$$

8.2.4 Calcul de flash isotherme

La caractérisation a permis de transformer la fraction pétrolière en un mélange simple de pseudo-composés dont on connaît la composition ainsi que les propriétés. De ce fait, il est possible d'appliquer une règle de mélange dans le but d'utiliser une équation d'état pour le calcul de flash isotherme. Nous avons choisi la règle de mélange conventionnelle avec des coefficients d'interactions binaires nuls ($k_{ij} = 0$).

Nous avons appliqué les six équations d'état: RKG, SRK, PRG, PR, VDWG et SVDW aux deux fractions pétrolières pour effectuer des calculs de flash. Les taux de vaporisation calculés sont comparés à des données expérimentales (Van Winkle et coll., 1953). Les résultats sont présentés dans les tableaux 8.13 et 8.14.

Tableau 8.13: Ecart moyen en pour-cent pour la fraction pétrolière FP2

T(K)	P(mmHg)	V/F(%)	RKG	SRK	PRG	PR	VDWG	SVDW
352.7	10	31.0	42.26	46.45	43.23	30.65	43.55	48.39
359.5	10	44.5	20.00	22.92	20.67	11.01	20.90	24.72
372.6	10	67.1	3.87	1.64	3.43	11.18	3.28	0.45
386.2	50	16.3	60.74	70.55	61.96	49.08	63.19	73.62
393.5	50	29.6	10.81	16.55	11.49	2.70	12.16	18.24
403.3	50	50.8	5.91	2.36	5.31	11.61	5.12	1.18
416.8	50	75.4	22.41	19.63	21.88	27.85	21.75	18.70
406.8	100	15.7	43.31	52.87	43.95	34.39	45.22	55.41
414.8	100	30.8	4.22	1.30	3.57	10.39	2.92	2.27
423.7	100	49.6	17.14	13.51	16.53	21.98	16.33	12.50
434.8	100	71.8	27.02	24.23	26.60	31.75	26.32	23.40
431.2	200	15.7	0.64	8.28	0.64	7.01	1.91	9.55
439.2	200	31.8	25.47	21.07	24.84	30.19	24.53	20.13

T(K)	P(mmHg)	V/F(%)	RKG	SRK	PRG	PR	VDWG	SVDW
445.4	200	51.4	14.79	11.87	14.40	18.68	14.20	11.28
453.3	200	69.8	20.06	17.77	19.77	23.78	19.48	17.19
458.2	400	16.9	27.81	23.08	27.22	32.54	26.04	22.49
463.7	400	30.4	29.93	27.30	29.61	33.88	29.28	26.97
469.8	400	48.5	22.68	20.82	22.47	25.98	22.06	20.62
478.7	400	71.8	24.09	22.70	23.96	27.44	23.68	22.42
écart moyen %			22.27	22.36	22.19	23.27	22.21	22.61

Tableau 8.14: Ecart moyen en pour-cent pour la fraction pétrolière FP1

T(K)	P(mmHg)	V/F(%)	RKG	SRK	PRG	PR	VDWG	SVDW
356.2	10	28.9	24.22	28.03	24.91	13.84	25.61	29.76
364.1	10	46.6	17.38	19.74	17.81	10.30	18.24	21.03
374.9	10	69.7	12.91	14.63	13.20	8.03	13.34	15.49
386.4	10	86.6	6.81	8.08	7.16	3.00	7.16	8.66
395.2	50	29.1	18.21	22.68	18.56	11.68	19.24	24.05
404.0	50	48.3	10.14	13.04	10.56	5.59	10.77	14.08
416.5	50	72.7	4.81	6.60	5.09	1.51	5.23	7.29
427.7	50	89.3	1.01	2.35	1.23	2.02	1.34	2.80
412.8	100	30.5	37.70	41.64	38.03	33.44	38.69	42.62
421.5	100	47.1	17.20	20.17	17.41	13.80	17.83	20.81
432.2	100	68.1	8.22	10.13	8.52	5.29	8.66	10.72
447.1	100	88.5	1.47	0.23	1.36	4.18	1.24	0.23
433.7	200	28.4	44.37	47.89	44.72	41.20	45.42	48.59
446.4	200	54.1	15.53	17.56	15.71	12.94	16.08	17.93
452.5	200	64.8	8.18	9.72	8.33	5.71	8.64	10.19
466.2	200	88.8	2.48	3.38	2.59	0.00	2.70	3.72
460.0	400	33.4	47.31	49.10	47.31	45.21	48.20	49.10
466.2	400	46.5	29.25	30.54	29.25	27.10	29.68	30.75
479.0	400	74.3	14.40	15.07	14.40	12.38	14.67	15.21
489.6	400	89.5	4.25	4.69	4.25	2.01	4.48	4.92
492.1	760	29.0	5.86	6.55	6.21	9.31	5.52	6.90
498.9	760	45.8	5.90	6.33	5.90	8.52	5.46	6.33
écart moyen %			15.35	17.19	15.57	12.59	15.83	17.78

Nous constatons à partir des deux tableaux précédents que les écarts calculés par rapport aux données expérimentales varient dans un large intervalle allant de 0% jusqu'à 70%.

Nous remarquons que pour la fraction pétrolière FP1 (tableau 8.14), à une pression donnée, les écarts diminuent quand la température et le taux de vaporisation augmentent. Par contre, pour la fraction pétrolière FP2, ceci n'est pas vérifié.

D'autre part, les écarts moyens observés pour la fraction pétrolière FP2 (tableau 8.13) sont du

même ordre de grandeur; néanmoins, les équations d'état généralisées présentent une légère amélioration par rapport aux équations originelles.

Dans le cas de la fraction pétrolière FP1, les équations d'état RKG et VDWG sont meilleures que les équations originelles; cependant, l'équation d'état PRG est en retrait par rapport à l'équation d'état PR.

8.3 Conclusion

Pour appliquer les équations d'état aux mélanges, nous avons étudié trois binaires (propane-CO₂, propène-propane et pentane-propane) dans différentes zones : liquide, vapeur et équilibre liquide-vapeur. A partir des différentes propriétés calculées nous pouvons conclure que contrairement aux corps purs, il n'est pas possible de connaître à l'avance quelle serait l'équation d'état la plus adéquate pour le calcul des propriétés d'un mélange donné, car la capacité d'une équation à reproduire ces propriétés dépend non seulement de sa forme mais aussi de la règle de mélange adoptée. Le seul moyen permettant de choisir un modèle d'équation est d'effectuer les calculs et de comparer les valeurs obtenues à des données expérimentales.

Pour appliquer les équations d'état aux fractions pétrolières, nous avons recueilli des données expérimentales concernant deux naphas auxquels nous avons appliqué une procédure de caractérisation qui réduit ces fractions pétrolières à des mélanges multicomposants.

Les écarts moyens enregistrés par les équations d'état considérées sont élevés; ceci ne peut pas être attribué seulement aux équations d'état mais aussi à la procédure de caractérisation et aux corrélations utilisées pour le calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique.

CONCLUSION GENERALE

La première partie de cette étude a consisté à coupler la méthode de contribution de groupe aux deux équations d'état cubiques de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kwong. Le principe de cette approche est d'exprimer le paramètre m de ces équations d'état en fonction du nombre d'atomes de carbone (contribution du groupement $-CH_2-$) et de la température réduite. Cette approche a déjà fait l'objet d'une étude au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles. Notre contribution a été d'appliquer cette méthode pour deux familles d'hydrocarbures, les iso-paraffines et les n -alkylcyclopentanes.

Les nouvelles équations d'état élaborées ont été appliquées pour le calcul des propriétés thermodynamiques telles que la tension de vapeur ainsi que l'enthalpie de vaporisation et l'entropie de vaporisation. Les équations d'état proposées reproduisent mieux ces propriétés par rapport aux équations originelles de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kwong. De plus, les écarts obtenus sont inférieurs à 2% par rapport aux données de référence.

La deuxième partie du travail est basée sur une approche différente. Cette dernière consiste à coupler la loi des états correspondants à trois équations d'état cubiques: Van der Waals, Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson. Le paramètre α de ces équations d'état a été exprimé selon la loi des états correspondants et selon une forme mathématique similaire à celle de Wagner pour la tension de vapeur.

Ces nouvelles équations d'état ont été élaborées à partir des données des n -alcanes et ont été appliquées pour le calcul des propriétés thermodynamiques d'hydrocarbures de structures chimiques différentes. Les écarts obtenus lors du calcul de la tension de vapeur, de l'enthalpie de vaporisation et de l'entropie de vaporisation sont dans la majorité des cas les plus faibles par rapport aux autres équations d'état étudiées. Ceci confirme la fiabilité de la méthode suivie et des nouvelles équations élaborées. Toutefois, ces modifications n'ont pas permis d'améliorer la prédiction de la densité des liquides à la saturation.

La troisième partie de cette étude a donc consisté à l'élaboration d'une nouvelle équation d'état spécifique à la densité liquide. Notre approche a été de considérer le paramètre u de la nouvelle équation d'état fonction de la température réduite et du facteur acentrique. De plus, le paramètre α a été exprimé selon la loi des états correspondants. Ces modifications ont permis d'améliorer sensiblement la prédiction de la densité des liquides à la saturation. En ce qui concerne les autres propriétés thermodynamiques telles que la tension de vapeur, l'enthalpie et l'entropie de vaporisation, les résultats obtenus sont tout à fait acceptables.

Enfin, nous avons appliqué les nouvelles équations d'état aux mélanges et aux fractions pétrolières. Les résultats obtenus, par rapport aux données expérimentales, sont comparables à ceux des équations d'état de Peng-Robinson, de Soave-Redlich-Kwong et de Soave-Van der Waals.

Le domaine des équations d'état reste un domaine vaste. Plusieurs approches peuvent être développées, au niveau du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, afin d'améliorer leurs performances lors du calcul des propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres de phases; que ce soit dans le cas des corps purs, des mélanges ou des fractions pétrolières.

BIBLIOGRAPHIE

1. American Petroleum Institute, Project 44, Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Texas A&M College Station, Texas (1972).
2. Adachi, Y., Sugie H. et Lu B. C.-Y., Evaluation of Cubic Equation of state, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 17, No. 6, 624-631 (1984).
3. Black, J. G. et Hart L., Thermodynamics, Harpen and Row edition, NY, 1896.
4. Borel, L., Thermodynamique et Energétique, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1984.
5. Boufadene, K. et Bouguerra L., Projet de Fin d'Etudes sous la direction de C. E. Chitour, Dept. Génie Chimique, E.N.P., 1996.
6. Constantinou, L., Gani R. et O'Connell J. P., Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New group Contribution Method, Fluid Phase Equilibria, 103, 11-22 (1995).
7. Design Institute for Physical Properties Data (DIPPR), AIChE, (1995).
8. Edmister, W. C. et Lee B. I., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol. 1, Second edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1984.
9. Edmister, W. C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol. 2, Second edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
10. Jan, D. et Tsai F., A New Four Parameter Cubic Equation of State for Fluids, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, 992-996 (1991).
11. Jardin, J. L., Analyses: Algorithmes et Programmes en Pascal, édition Dunod, Paris, 1989.
12. Moore, W. J., Chimie Physique, édition Dunod, Paris, 1965.
13. Papon, P. et Leblond J., Thermodynamique des Etats de la Matière, édition Hermann, Paris, 1990.
14. Pedersen, K. S., Thomassen P. et Fredenslund Aa., Properties of Oils and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Vol. 5, Houston, Texas, 1989.
15. Peng, D. Y. et Robinson D. B., A New Two Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam., No. 1, 59-64 (1976).
16. Perry, M. S., Chilton J. C., Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill Book Co., NY (1990).
17. Poling, B. E., Vapor Pressure Prediction and Correlation from the Triple Point to The Critical Point, Fluid Phase Equilibria, 116, 102-109 (1996).
18. Raznjevic, S., Handbook of Thermodynamics Tables and Charts, Addison Wesley, NY, 1976.
19. Reid, R. C., Prausnitz J. M. et Sherwood T. K., The Properties of Gases and Liquids, Third edition, Mc Graw-Hill Book Co., NY, 1977.
20. Reid, R. C., Prausnitz J. M. et Poling B. E., The Properties of Gases and Liquids, Forth edition, Mc Graw-Hill Book Co., NY, 1988.
21. Reservoir Engineering School, Fluid Properties and Modeling, Naftogaz, Hassi-Messaoud, 1996.

22. Riazi, M. R. et Al-Sahhaf T. A., Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons Application to Petroleum Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4145-4148 (1995).
23. Sage, B. H. et Lacey W. N., Phase Equilibria in Hydrocarbon System, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 32, No.7, 992-996 (1940).
24. Sage, B. H. et Reamer H. H., Volumetric and Phase Behavior of Propene-Propane System, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No.7, 1628-1634 (1950a).
25. Sage, B. H., Reamer H. H. and Lacey W. N., Phase Equilibria in Hydrocarbon System, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No.11, 2515-2520 (1950b).
26. Sator, S., Elaboration d'Equations d'Etat et Application à l'Etude de Pétroles Bruts Algériens, Thèse de Magister sous la direction de C. E. Chitour, Dept. Génie Chimique, E.N.P., 1997.
27. Sheng, W. et Lu B., A Modified Volume Translated Peng-Robinson Equation of State for Fluid Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 56, 71-80 (1990).
28. Smith, J. M. et Van Ness H. C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, Third edition, Mc Graw Hill Book Co., NY, 1975.
29. Soave, G., Improvement of the Van der Waals Equation of State, *Chemical Engineering Science*, Vol. 39, No. 2, 357-369 (1984).
30. Soave, G., 20 Years of Redlich-Kwong Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 82, 345-359 (1993).
31. Soave, G., Improving the Treatment of Heavy Hydrocarbons by the SRK EOS, *Fluid Phase Equilibria*, 84, 339-342 (1993).
32. Souchay, P., *Thermodynamique Chimique*, édition Masson et Cie, Paris, 1968.
33. Twu, C. H., Coon J. E. et Cunningham J. R., A Generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 96, 19-31 (1994).
34. Twu, C. H., Coon J. E. et Cunningham J. R., Fluid Phase Equilibria, A New Generalised Alpha Function for a Cubic Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 105, 49-59 (1995a).
35. Twu, C. H., Coon J. E. et Cunningham J. R., Fluid Phase Equilibria, A New Generalised Alpha Function for a Cubic Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 105, 61-69 (1995b).
36. Van Winkle, M. et Okamoto K.K., Equilibrium Flash Vaporization of Petroleum Fractions, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 45, No.2, 429-439 (1953).
37. Yaws, C. L., Yang H. C., Hopper J. R. et Cawley W. A., Equation for Liquid Density, *Hydrocarbon Processing*, 103-106 (1991).

ANNEXE

Annexe A

Algorithmes

Résolution de l'équation cubique en Z:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (2.11)$$

La résolution de l'équation cubique (2.11) peut se faire à l'aide d'une méthode itérative telle que la méthode de Newton-Raphson. Edmister et Lee (1984) recommandent d'utiliser les initialisations suivantes pour accélérer la convergence et éviter de converger vers une fausse racine.

- Calcul du facteur de compressibilité vapeur Z_V :

Pour calculer le facteur de compressibilité vapeur Z_V Edmister et Lee (1984) recommandent l'initialisation suivante:

$$Z = M - (n/k)/M \quad (A.1)$$

avec

$$M = k - m/k \quad (A.2)$$

$$k = 1 + B - uB \quad (A.3)$$

$$m = A + wB^2 - uB - uB^2 \quad (A.4)$$

$$n = AB + wB^2 + wB^3 \quad (A.5)$$

Si Z estimé est supérieur à l'unité, il devra être pris égal à 1.

- Calcul du facteur de compressibilité liquide Z_L :

Pour calculer le facteur de compressibilité liquide, il est plus pratique de transformer l'équation (2.11) en une forme inverse de Z telle que:

$$n' (B/Z)^3 - m' (B/Z)^2 + k (B/Z) - B = 0 \quad (A.6)$$

avec

$$n' = n/B^2 \quad (A.7)$$

$$m' = m/B \quad (A.8)$$

L'estimation initiale, recommandé par Edmister et Lee (1984), pour la résolution de l'équation (A.8) est le suivant:

$$B/Z = M' - B/(m'M) \quad (A.9)$$

$$M' = m'/n' - k/m' \quad (A.10)$$

Algorithme de calcul de $\alpha(T_r, \omega)$:

Pour un hydrocarbure donné (ω , T_c et P_c connus), le calcul de α pour une valeur fixe de la température s'effectue selon la procédure suivante:

1. Calcul de la pression de saturation réduite $P_r^{sat} = P_{exp}^{sat} / P_c$.

2. Initialisation de la valeur de α .

3. Calcul de A et B par

$$A = \Omega_a P_r^{sat} / T_r^2 \alpha(T_r) \quad (7.1)$$

$$B = \Omega_b P_r^{sat} / T_r \quad (7.2)$$

4. Résolution de l'équation (2.11) et calcul des facteurs de compressibilité Z_V et Z_L .

5. Calcul de $\ln(f^V/f^L)$ par l'équation (3.15)
6. Calcul de la nouvelle valeur de α par une méthode itérative telle que la méthode Newton-Raphson.
7. Si $\ln(f^V/f^L) \geq \text{Tolérance}$, aller à l'étape 3.
8. Retenir la valeur de α .
9. Fin.

Algorithme de calcul de la pression de saturation:

Pour un hydrocarbure donné (ω , T_c et P_c connus), le calcul de la pression de saturation s'effectue selon la procédure suivante:

1. Calcul de la valeur de α .
2. Initialisation de la valeur de la pression de saturation.
3. Calcul de A et B par

$$A = \Omega_a P_r^{sat} / T_r^2 \alpha(T_r) \quad (7.1)$$

$$B = \Omega_b P_r^{sat} / T_r \quad (7.2)$$

4. Résolution de l'équation (2.11) et calcul des facteurs de compressibilité Z_V et Z_L .
5. Calcul de $\ln(f^V/f^L)$ par l'équation (3.15)
6. Calcul de la nouvelle valeur la pression de saturation par une méthode itérative telle que la méthode Newton-Raphson.
7. Si $\ln(f^V/f^L) \geq \text{Tolérance}$, aller à l'étape 3.
8. Retenir la valeur de la pression de saturation.
9. Fin.

Algorithme de la méthode d'optimisation du nombre d'or:

Soit une fonction $F(x)$ définie sur un intervalle $[a,b]$. La recherche du minimum (x^*) de cette fonction à l'aide de la méthode du nombre d'or s'effectue selon la procédure suivante:

1. $L = b - a$
2. $Or = (\sqrt{5} - 1)/2$.
2. Calcul de la valeur la fonction $F(x)$ pour:

$$x_1 = b - L \times Or \text{ et } y_1 = F(x_1)$$

$$x_2 = a + L \times Or \text{ et } y_2 = F(x_2)$$

3. $L = L \times Or$
4. Si $L > \text{Tolérance}$ aller à l'étape 9.
5. Si $y_1 > y_2$ alors $a = x_1$

$$x_1 = x_2$$

$$x_2 = a + L \times Or$$

$$y_1 = y_2$$

$$y_2 = F(x_2)$$

6. Si $y_1 < y_2$ alors $b = x_2$

$$x_2 = x_1$$

$$x_1 = b - L \times Or$$

$$y_2 = y_1$$

$$y_1 = F(x_1)$$

7. Si $x_1 > x_2$ alors $x = x_1$

$$x_1 = x_2$$

$$x_2 = x$$

$$y = y_1$$

$$y_1 = y_2$$

$$y_2 = y$$

8. Retour à l'étape 3.

9. Si $y_2 < y_1$ alors $a = x_1$ sinon $b = x_2$

10. $x^* = (a + b)/2$ et $\min F = F(x^*)$

11. Imprimer x^* et $\min F$.

12. Fin.

Annexe B

Equations de tension de vapeur

Equation de Wagner

L'équation de type Wagner pour la tension de vapeur est de la forme suivante:

$$\ln(P_r) = (A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6)/(1-\tau) \quad (\text{B.1})$$

avec $\tau = 1 - T_r$ (B.2)

Les constantes A, B, C et D de l'équation (B.1) sont optimisées à partir de données expérimentales de tension de vapeur pour différents constituants, ces constantes sont données par Reid et coll. (1988).

Equation de Twu et coll. (1994)

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

$$\ln P_r = \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)} \quad (\text{B.3})$$

$$\ln P_r^{(0)} = (-5.963462\tau + 1.17639\tau^{1.5} - 0.55960\tau^3 - 1.31901\tau^6)/(1-\tau) \quad (\text{B.4})$$

$$\ln P_r^{(1)} = (-4.78520\tau + 0.413999\tau^{1.5} - 8.91239\tau^3 - 4.98662\tau^6)/(1-\tau) \quad (\text{B.5})$$

Equation de Lee-Kesler (1975)

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

$$\ln P_r = \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)} \quad (\text{B.3})$$

$$\ln P_r^{(0)} = 5.92714 - 6.09648/T_r - 1.28862 \ln T_r + 0.16934 T_r^6 \quad (\text{B.6})$$

$$\ln P_r^{(1)} = 15.2518 - 15.6875/T_r - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (\text{B.7})$$

Equation de Rackett modifiée (1991)

L'équation de Rackett modifiée pour la masse volumique des liquides à la saturation est la suivante:

$$DEN = A \times B^{-(1-T_r)^{2/7}} \quad (\text{B.8})$$

avec DEN: masse volumique des liquides saturés en g/ml;

A et B: constantes optimisées pour chaque composé.

Corrélations pour les propriétés des fractions pétrolières

Facteur acentrique (Pedersen, Thomassen et Fredenslund, 1986)

$$T_{tr} < 0.8 \quad \omega = (\ln P_{br} - 5.77881 + 6.05615/T_{br} + 1.37882 \ln T_{br} - 0.173914 T_{br}^6) / (15.5523 - 15.7915/T_{br} - 12.7855 n T_{br} + 0.43487 T_{br}^6) \quad (B.9)$$

avec $T_{tr} = T_b/T_c$ et $P_{tr} = P_b/P_c$;

P_b : pression à laquelle est mesurée T_b .

Pression critique (Lee et Kesler, 1976)

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

Température critique (Lee et Kesler, 1976)

$$T_c = 341.7 + 811SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b + (0.4669 - 3.2623SG) 10^5/T_b \quad (B.11)$$

Masse molaire (Riazi et Al-Sahhaf, 1995)

- n-Alcanes: $MM = ((6.98291 - \ln(1070 - T_b))/0.02013)^{3/2} \quad (B.12)$

- n-Alkylcyclohexanes: $MM = ((7.00275 - \ln(1100 - T_b))/0.01977)^{3/2} \quad (B.13)$

- n-Alkylbenzènes: $MM = ((6.91062 - \ln(1015 - T_b))/0.02247)^{3/2} \quad (B.14)$

Specific gravity (Riazi et Al-Sahhaf, 1995)

- n-Alcanes: $SG = 0.8500 - \exp(92.22793 - 89.82301MM^{0.01}) \quad (B.15)$

- n-Alkylcyclohexanes: $SG = 0.8450 - \exp(-1.51518 - 0.051820MM^{0.7}) \quad (B.16)$

- n-Alkylbenzènes: $SG = 0.8562 + \exp(224.7257 - 218.518MM^{0.01}) \quad (B.17)$

Composition PNA des fractions pétrolières (Riazi et Daubert, 1987)

Pour $MM < 200$

$$R_I = 0.02266 \exp(3.905 10^4 T_b + 2.468SG - 5.704 10^4 T_b SG) T_b^{0.05721} SG^{0.7} \quad (B.18)$$

$$C/H = 17.22 \exp(8.25 10^3 T_b + 16.94 SG - 6.94 10^3 T_b SG) T_b^{-2.725} SG^{-6.798} \quad (B.19)$$

$$X_p = 257.00 - 287.70 SG + 2.876 C/H \quad (B.20)$$

$$X_N = 52.641 - 0.7494 X_p - 2.1811 m_{RD} \quad (B.21)$$

Pour $MM > 200$

$$R_I = 2.341 10^2 \exp(6.464 T_b + 5.1445SG - 3.289 10^4 T_b SG) T_b^{-0.407} SG^{-3.333} \quad (B.22)$$

$$C/H = 3.408 10^{22} \exp(4.68 10^3 T_b + 103.12 R_I - 0.0152 T_b R_I) T_b^{-0.789} R_I^{-21.567} \quad (B.23)$$

$$X_p = 198.42 + 0.74855 R_I - 19.966 C/H \quad (B.24)$$

$$X_N = 59.77 - 76.1745 R_I + 6.8048 C/H \quad (B.25)$$

$$X_A = 100 - (X_p + X_N) \quad (B.26)$$

$$m_{RD} = (n_R - 1.4750)M \quad (B.27)$$

$$n_R = \sqrt{(1 + 2R_I) / (1 - R_I)} \quad (B.28)$$

Annexe C

$$q = -u^2 + 4(1-u)$$

- $q \neq 0$

$$\left(\frac{H-H^*}{RT}\right) = Z-1 + A\left(1 - \frac{T d\alpha}{\alpha dT} - \frac{T}{q}(u+2)\frac{du}{dT}\right)Q + \frac{AT}{q}\frac{du}{dT}\left(\frac{-(u+2)Z+(u-2)B}{Z^2+uBZ+(1-u)B^2}\right)$$

$$\left(\frac{S-S_0^*}{R}\right) + \text{Ln}\frac{P}{P_0} = \text{Ln}(Z-B) + A\left(-\frac{T d\alpha}{\alpha dT} - \frac{T}{q}(u+2)\frac{du}{dT}\right)Q + \frac{AT}{q}\frac{du}{dT}\left(\frac{-(u+2)Z+(u-2)B}{Z^2+uBZ+(1-u)B^2}\right)$$

avec

$$Q = \begin{cases} \frac{2}{B\sqrt{q}}\left(\text{arctg}\left(\frac{2Z+uB}{\sqrt{q}B}\right) - \frac{\pi}{2}\right), & q > 0 \\ \frac{1}{B\sqrt{-q}}\text{Ln}\left(\frac{2Z+(u-\sqrt{-q})B}{2Z+(u+\sqrt{-q})B}\right), & q < 0 \end{cases}$$

- $q = 0$

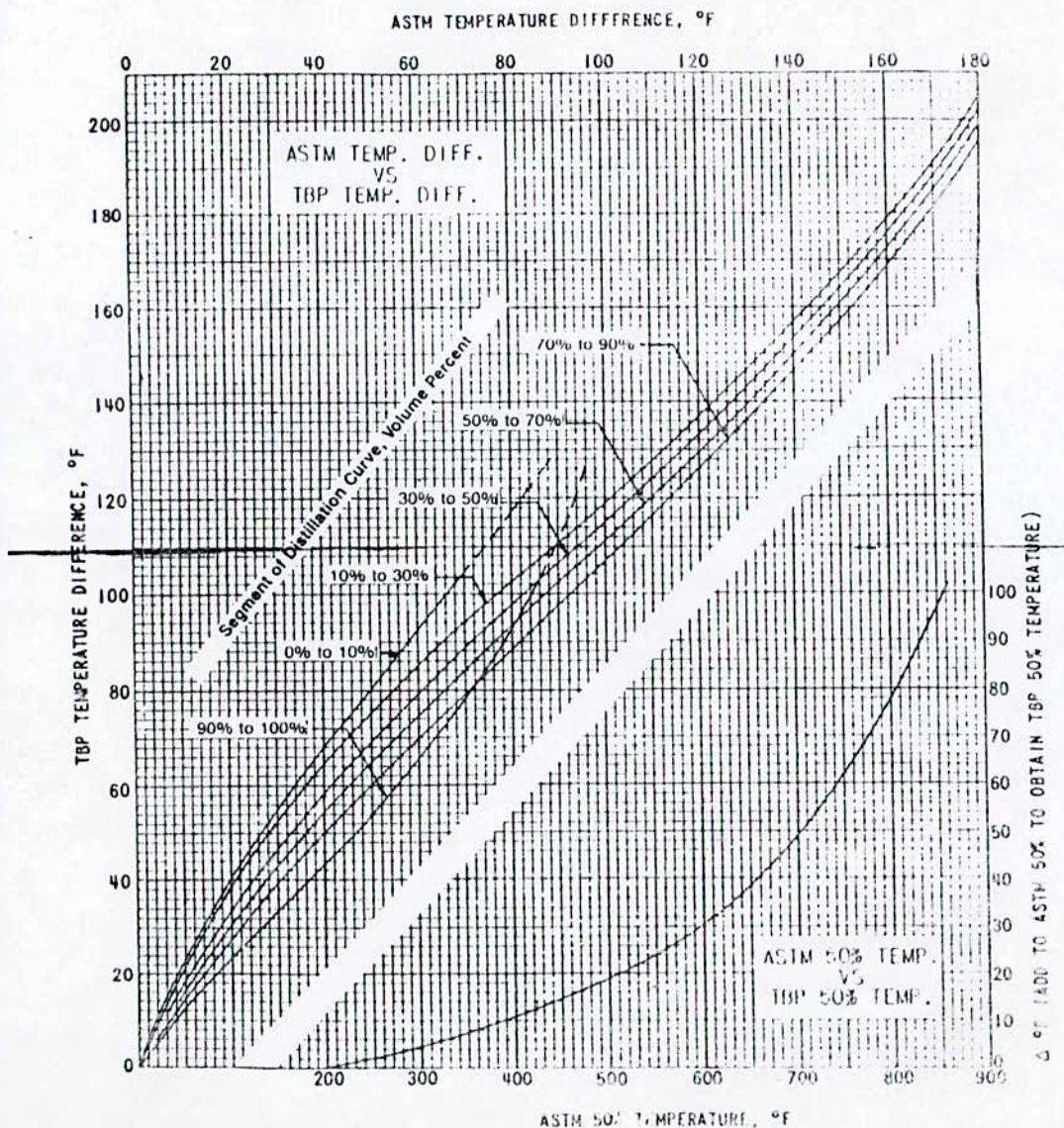
$$\left(\frac{H-H^*}{RT}\right) = Z-1 + \left(A - \frac{T d\alpha}{\alpha dT}\right)\frac{-1}{Q'} + \frac{AB^2T}{3}\frac{du}{dT}\frac{1}{Q'^3} + ABT\frac{du}{dT}\left(\frac{-1}{2Q'^2} + \frac{uB}{6Q'^2}\right)$$

$$\left(\frac{S-S_0^*}{R}\right) + \text{Ln}\frac{P}{P_0} = \text{Ln}(Z-B) + \left(\frac{T d\alpha}{\alpha dT}\right)\frac{1}{Q'} + \frac{AB^2T}{3}\frac{du}{dT}\frac{1}{Q'^3} + ABT\frac{du}{dT}\left(\frac{-1}{2Q'^2} + \frac{uB}{6Q'^2}\right)$$

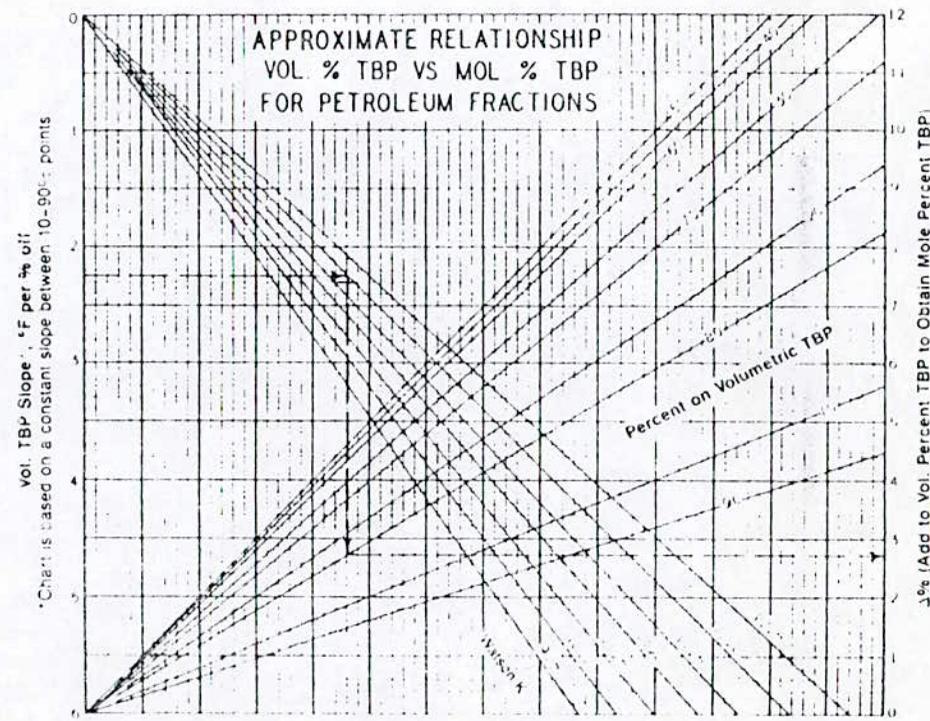
avec

$$Q' = Z + \frac{uB}{2}$$

Annexe D



abaque 1: point 50% TBP en fonction du point 50% ASTM
 abaque 2: différence de température TBP en fonction de la différence de température ASTM (Edwister 1988, page 16)



abaque 3: TBP volumétrique en fonction de la TBP molaire (Edwister, 1988, page 43)

ملخص

هذا العمل يتمثل في إعداد معادلات الحالة قابلة للتطبيق للهيدروكربونات و تطبيق هذه المعادلات للخلائط و للكسور البترولية. وضع معادلات الحالة تمثل في استعمال طريقة إسهام مجموعة مع معادلات الحالة المكعبة. الهيدروكربونات المستعملة هي الألكينات، الألكيلسيكلوبانطان و الأيزوبرافين. من ناحية أخرى، هذا العمل تضمن إعداد معادلات الحالة جديدة مزدوجة لقانون الحالات المتطابقة و القابلة للتطبيق على الهيدروكربونات ذات الطبيعة الكيميائية المختلفة. تم أيضا إعداد معادلات الحالة خاصة بكثافة السوائل في حالة القطرة. استعملت معادلات الحالة لدراسة خواص الخلائط و الكسور البترولية.

Résumé

Ce travail consiste en l'élaboration de nouvelles équations d'état applicables aux hydrocarbures ainsi que leur application aux mélanges d'hydrocarbures et aux fractions pétrolières.

L'élaboration de nouvelles équations d'état a porté sur l'introduction de la méthode de contribution de groupe. Les hydrocarbures étudiés sont les iso-paraffines et les alkylcyclopentanes.

D'autre part, le présent travail a porté sur l'élaboration de nouvelles équations d'état couplées à la loi des états correspondants applicables aux hydrocarbures de différentes natures chimiques.

Nous avons aussi élaboré une nouvelle équation d'état spécifique à la densité des liquide à la saturation.

Enfin, nous avons appliqué les nouvelles équations d'état pour le calcul des propriétés des mélanges et des fractions pétrolières.

Abstract

This work consists of the elaboration of news equations of state for hydrocarbons, and their application to mixtures and petroleum fraction.

The elaboration of the new equations of state has been carried out on the coupling of group contribution method to the cubic equations of state. The hydrocarbons considered are the iso-paraffins, the alkylcyclopentanes.

On other hand, this work has looked upon the establishment of new equation of state coupled to the corresponding state laws which can be applied to hydrocarbons of different chemical nature.

We have also elaborated a new equation of state specific to the saturated liquid density.

Finally, we have applied the new equation of state to the calculation of properties of mixtures and petroleum fractions.