

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA, BOUMERDES  
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE



DEPARTEMENT  
TRANSPORT ET EQUIPEMENTS DES HYDROCARBURES

**COURS :**  
**THERMODYNAMIQUE**  
**DES FLUIDES PETROLIERS**  
(Pour Master I)

Réalisé par :  
**Dr S. LAOUAR (eps. MEFTAH)**



UMBB-FHC-2017

# TABLES DES MATIERES

## CHAPITRE 1 : COMPOSITION ET CLASSIFICATION DES RESERVOIRS ET DES FLUIDES PETROLIERS

1.1	Introduction .....	1
1.2	Composition chimique des fluides pétroliers .....	1
1.2.1	Composés hydrocarbures.....	1
1.2.2	Composés soufrés .....	4
1.3	Classification des réservoirs et des fluides pétroliers.....	5
1.3.1.	Gaz naturels .....	5
1.3.2.	Pétroles (huiles ou liquides à gaz dissous) .....	9

## CHAPITRE 2 : PROPRIETES DES SUBSTANCES PURES

2.1	Substances pures.....	13
2.2	Phases d'une substance pure.....	13
2.3	Changements de phases d'une substance pure.....	13
2.4	Comportement PVT d'une substance pure.....	14
2.4.1	Surface ( $P, V, T$ ) .....	14
2.4.2	Diagramme ( $P, T$ ) .....	14
2.4.3	Diagramme ( $P, V$ ) .....	14
2.4.4	Pression et température de saturation .....	17
2.4.5	Chaleur latente de vaporisation .....	17
2.4.6	Titre massique de la vapeur humide .....	18
2.5	Equations d'état (EOS) .....	20
2.5.1	Classification des équations d'état .....	20
2.5.2	Famille des équations de Van Der Waals (ou cubique) .....	21
2.5.3	Famille des équations Benedict-Webb-Rubin (non cubique).....	24
2.6	Facteur acentrique.....	24
2.7	Facteur de compressibilité.....	25
2.8	Principe des états correspondants.....	26
2.9	Calcul de fonctions et propriétés thermodynamiques au moyen des EOS .....	27

### **CHAPITRE 3 : MELANGE DE GAZ**

<b>3.1</b>	Composition d'un mélange gazeux .....	30
<b>3.2</b>	Comportement PVT des mélanges de gaz.....	31
3.2.1	Mélanges de gaz parfaits.....	31
3.2.2	Mélanges de gaz réels.....	32
<b>3.3</b>	Calcul des grandeurs thermodynamiques d'un mélange de gaz parfaits.....	32
<b>3.4</b>	Calcul des grandeurs thermodynamiques d'un mélange de gaz réels. ....	34

### **CHAPITRE 4 : DIAGRAMMES DE PHASES DES MELANGES**

<b>4.1</b>	Règles de phases.....	38
<b>4.2</b>	Diagramme de phase (P-v) d'un mélange .....	38
<b>4.3</b>	Diagramme de phase (P-T) d'un mélange .....	39
<b>4.4</b>	Diagramme de phase (P-x-y) d'un système binaire .....	43
<b>4.5</b>	Diagramme de phase (T-x-y) d'un système binaire .....	44

### **CHAPITRE 5 : THERMODYNAMIQUE DES MELANGES**

#### **HYDROCARBURES**

<b>5.1</b>	Grandeur molaire et grandeur molaire partielle.....	46
<b>5.2</b>	Potentiel thermodynamique .....	46
<b>5.3</b>	Enthalpie libre .....	47
<b>5.4</b>	Potentiel chimique .....	48
<b>5.5</b>	Fugacité –Coefficient de fugacité .....	50
<b>5.6</b>	Solution idéale et non-idéale .....	51
<b>5.7</b>	Activité chimique - coefficient d'activité.....	51
<b>5.8</b>	Potentiel chimique des gaz et liquides .....	52
<b>5.9</b>	Condition d'un équilibre de phase .....	53
<b>5.10</b>	Coefficient d'équilibre liquide vapeur .....	54
<b>5.11</b>	Méthodes de calcul du coefficient d'équilibre .....	55
5.11.1	Corrélation de Wilson (1968) .....	55
5.11.2	Corrélation de Standing (1979) .....	55
5.11.3	Pression de convergence .....	56

<b>5.12</b>	Déviation à l'idéalité en phase liquide .....	57
<b>5.13</b>	Méthodes d'estimation du coefficient d'activité .....	58

## **CHAPITRE 6 : CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR**

<b>6.1</b>	Types de calcul des équilibres de phases pour un système multi-composant .....	62
<b>6.2</b>	Relation de base d'un calcul Flash.....	62
<b>6.3</b>	Résolution de la fonction objective d'un calcul flash .....	64
6.3.1	Algorithme d'un calcul Flash pour un mélange idéal à faible pression.....	65
6.3.2	Algorithme d'un calcul Flash pour un mélange à haute pression.....	66
<b>6.4</b>	Relations de base d'un calcul de point de rosée .....	68
6.4.1	Algorithmes de calcul de point de rosée pour mélange idéal à faible P.....	68
6.4.2	Algorithmes de calcul de point de rosée pour mélange à haute Pression.....	69
<b>6.5</b>	Relations de base d'un calcul de point de bulle .....	71
6.5.1	Algorithmes de calcul de point de bulle pour mélange idéal à faible P.....	71
6.5.2	Algorithmes de calcul de point de bulle pour mélange à haute P.....	73
	Références .....	75

## Nomenclature

$a, b$	coefficients d'une équation d'état cubique
$a_i$	activité chimique du composant $i$
$\bar{c}_p, c_p$	chaleur spécifique molaire et massique isobare
$\bar{c}_v, c_v$	chaleur spécifique molaire et massique isochore
$f_i$	fugacité du composant $i$ dans le mélange
$G$	enthalpie libre
$H$	enthalpie
$h'', h'$	enthalpie massique de la vapeur saturée et du liquide saturé
$\bar{h}'', \bar{h}'$	enthalpie molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé
$K_i$	coefficient d'équilibre
$L_V$	Chaleur latente de vaporisation
$M$	masse molaire
$m_V, m_L$	masse de la phase vapeur et liquide
$n$	nombre de mole
$P_c$	pression critique
$P, P_i$	pression totale et partielle
$P_{sat}$	pression de saturation
$P_R$	pression réduite
$P_r, P_b$	Pression du point de rosée et du point de bulle
$S$	entropie
$s'', s'$	entropie massique de la vapeur saturée et du liquide saturé
$\bar{s}'', \bar{s}'$	entropie molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé
$T_c,$	température critique
$T_{sat}$	température de saturation
$T_R$	température réduite
$U$	énergie interne
$u'', u'$	énergie interne massique de la vapeur saturée et du liquide saturé
$\bar{u}'', \bar{u}'$	Energie interne molaire de la vapeur saturée et du liquide saturé
$V, V_i$	volume total et partiel
$v'', v'$	volume massique de la vapeur saturé et du liquide saturé
$\bar{v}'', \bar{v}'$	volume molaire de la vapeur saturé et du liquide saturé
$x_i$	fraction molaire d'un composant $i$ dans la phase liquide
$y_i$	fraction molaire d'un composant $i$ dans la phase vapeur
$z_i$	fraction molaire d'un composant $i$ dans le mélange L-V

$Z$	facteur de compressibilité
$Z_h, Z_s$	facteurs d'écart enthalpique et entropique

### **Symboles grecques**

$\alpha_v, \alpha_l$	taux de vapeur et de liquide dans un mélange L-V
$\gamma_i$	coefficient d'activité d'un composant i
$\mu_i$	potentiel chimique d'un composant i
$\phi$	coefficient de fugacité
$\omega$	facteur acentrique

### **Indices et exposants**

*	état d'un gaz parfait
$L, v$	phase liquide, phase vapeur
$id$	mélange idéal
0	état standard
p	pur
pr	pseudo-réduit

## CHAPITRE 1 :

# COMPOSITION ET CLASSIFICATION DES RESERVOIRS ET DES FLUIDES PETROLIERS

### 1.1 Introduction

Les pétroles bruts et les G.N sont les formes les plus courantes des mélanges d'hydrocarbures que l'on extrait du sous-sol. Ces mélanges peuvent exister à l'état solide, liquide ou gaz selon les conditions de P et T sous lesquels ils se trouvent. Les phases liquide et gazeuse sous lesquelles les mélanges d'hydrocarbures sont le plus souvent exploités sont très souvent associées : la production d'un pétrole brut est souvent accompagnée par une production de gaz et vice-versa).

- Pour le Pétrole brut, il est pratiquement impossible d'établir sa composition détaillée qui ferait apparaître tous les individus chimiques qui le constituent. On fait donc appel à certaines propriétés physiques (couleur, odeur, densité<sup>1</sup>, viscosité, indice de réfraction, etc.) pour différencier les huiles produites.
- Pour les G.N, au stade final de leur exploitation ils sont caractérisés essentiellement par 3 propriétés : densité, pouvoir calorifique et composition chimique<sup>2</sup> (nature des composés et leur fraction molaire ou volumique).

### 1.2 Composition chimique des fluides pétroliers

Les pétroles bruts et les G.N sont essentiellement composés de mélanges de plusieurs types d'hydrocarbures<sup>3</sup> dont la taille<sup>4</sup> des molécules est extrêmement variable : de la plus petite (cas du méthane) à celle pouvant contenir près de 100 atomes de carbone. Notons, tout de même que de nombreuses huiles brutes contiennent d'autres composés (organiques ou non) tels que : N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, des composés soufrés et des métaux lourds.

#### 1.2.1 Composés hydrocarbures

Les propriétés physiques et chimiques des hydrocarbures (et donc celles de produits pétroliers) dépendent de leurs compositions chimiques (Fig.1.3) : le nombre d'atomes de C et de

---

<sup>1</sup> Propriété couramment utilisée pour valoriser un pétrole et c'est à partir d'elle que sont établis tous les contrats de vente des bruts

<sup>2</sup> Utilisée pour des études de valorisation et sert à calculer certaines propriétés thermophysiques en fonction de T et P

<sup>3</sup> Eléments organiques ne contenant que du carbone et de l'hydrogène

<sup>4</sup> Les molécules de petite taille constituent les corps à l'état gazeux dans les conditions atmosphériques et les plus grandes se trouvent dans les liquides.

Et ainsi que de leurs arrangements (structure des molécules). Selon cette composition les hydrocarbures sont regroupés en deux grandes familles: *les aliphatiques* et *les aromatiques*. Les hydrocarbures aliphatiques se subdivisent à leur tour en 4 familles (Fig.1.2) : les alcanes, les alcènes, les alcynes et composés cycliques.

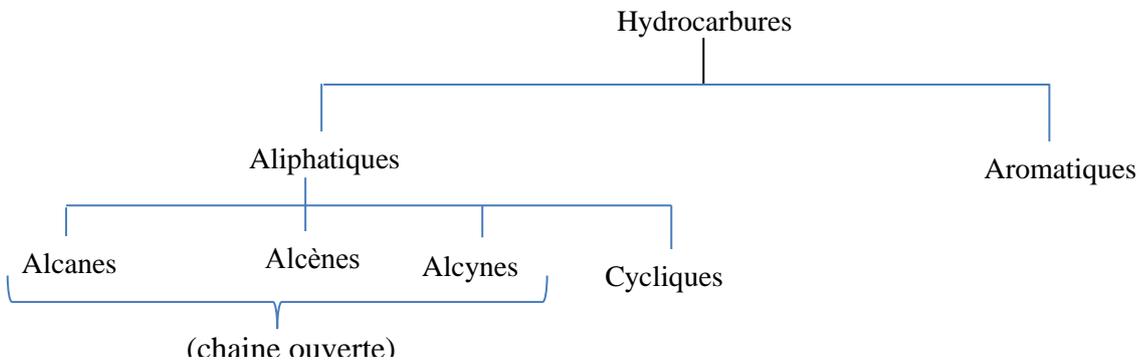


Figure 1.2 Différentes familles d'hydrocarbures

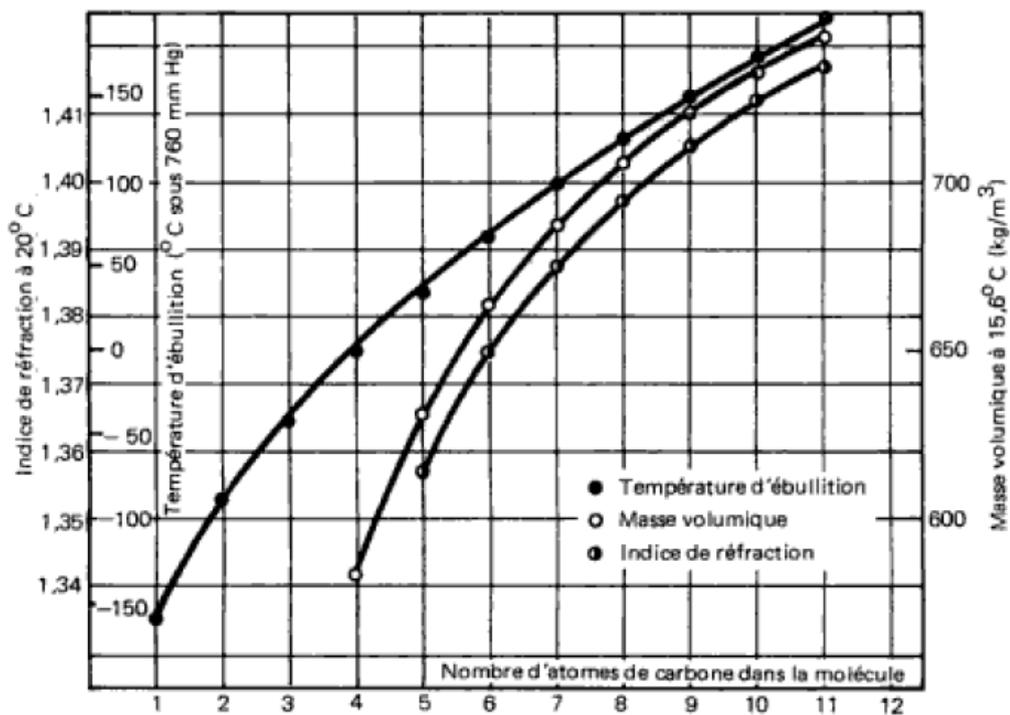


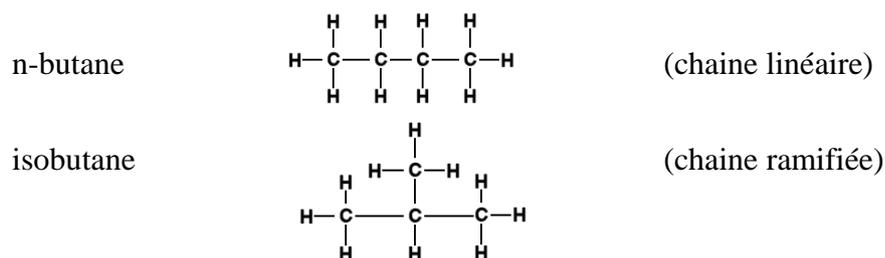
Figure 1.3 : Variation de quelques propriétés physiques des alcanes normaux

### a- Alcanes

Ils ont pour formule générale  $C_nH_{2n+2}$  et on les appelle aussi les **hydrocarbures saturés** ou paraffiniques. Les formules développées des 3 premiers termes de la série des alcanes sont les suivants :

Nom	Formule brute	Formule développée	Formule semi-développée
Méthane	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	CH <sub>4</sub>
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

Ici les atomes de carbone sont disposés le long d'une chaîne continue : on parle donc d'alcane dits normaux (n-M éthane, n-Ethane, etc). Mais la chaîne peut être ramifiée, ce qui conduit certains atomes de carbone à être reliés entre eux. L'alcane le plus léger donnant à plusieurs configurations est le butane avec ses deux formules développées suivantes :



Les différentes configurations structurales normales et ramifiées sont appelées isomères<sup>5</sup>.

**Remarque :** à P et T atmosphérique, les 4 premiers alcanes (constituants essentiels des G.N) sont à l'état gazeux, du pentane à l'heptadécane (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>) sont des liquides. Au-delà de 18 atomes de C, les alcanes sont à l'état solide.

### b- Alcènes (ou oléfines)

Hydrocarbures non saturés de formule générale (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>), caractérisés chimiquement par la présence d'une double liaison carbone. Le plus simple de la série est l'éthylène (ou éthène) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) suivi du propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)

Nom	Formule brute	Formule développée	Formule semi-développée
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>
Propène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad   \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ / \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>3</sub>

### c- Alcynes (H. acétyléniques)

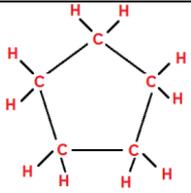
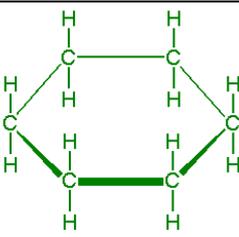
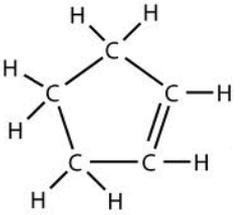
<sup>5</sup> Le nombre d'isomères croit rapidement avec le nombre d'atome de C : 75 Hydrocarbures de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, 366 319 de formule C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> et plus de 4 milliards pour C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>

Leur formule générale ( $C_nH_{2n-2}$ ), caractérisés chimiquement par la présence d'une triple liaison carbone. Le plus simple élément est l'acétylène (ou éthyne) ( $C_2H_2$ ) :



#### d- Cycliques

Le squelette de la molécule est constitué par un **anneau d'atomes C** saturés (cycloalcanes  $C_nH_{2n}$ ) ou non saturés (cycloalcènes  $C_nH_{2n-2}$ )

Cycloalcanes	 <p>Cyclopentane (<math>C_5H_{10}</math>)</p>	 <p>Cyclohexane (<math>C_6H_{12}</math>)</p>
Cycloalcènes	 <p>Cyclopentène (<math>C_5H_8</math>)</p>	

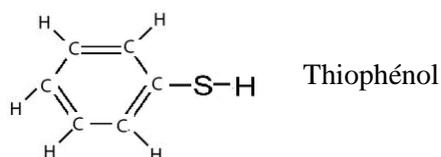
#### e- Aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques se caractérisent par leur odeur particulière, plutôt agréable<sup>6</sup>. L'élément de base de cette série est le benzène. Les hydrocarbures aromatiques font intervenir un type de liaison particulière, intermédiaire entre la simple et la double liaison. Ceux couramment rencontrés sont le toluène et le xylène (chaines alcanes greffées sur le noyau benzénique).

#### 1.2.2 Composés soufrés

Il y a l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) qui est toxique et donne des odeurs très désagréables. Il présente des difficultés lors de l'exploitation et le traitement des pétroles brut et des G.N. Il y a aussi les mercaptans (ou thiols) qui sont des composés de formule générale  $RSH$  où R est groupe organique.

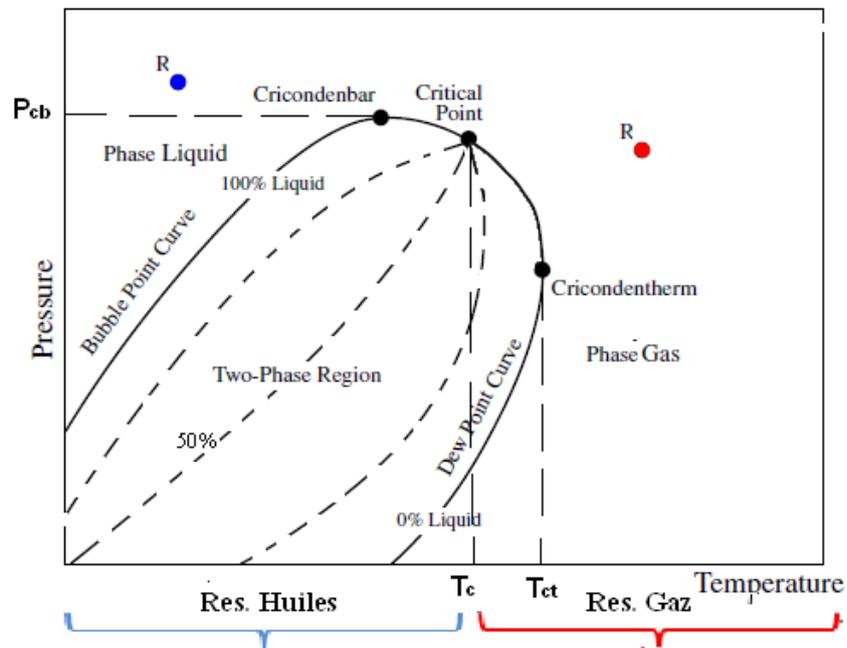
$H-S-CH_3$  (Méthymercaptan)



<sup>6</sup> Malgré ça, les composés aromatiques sont toxiques et il est conseillé d'éviter de les inhaler

### 1.3 Classification des réservoirs et des fluides pétroliers

Le diagramme de phase d'un mélange d'hydrocarbures, illustré par la figure 1.4, est généralement utilisé pour spécifier le type de réservoir<sup>7</sup>. Ainsi, lorsque la température du réservoir ( $T_R$ ) est supérieure à la température critique du fluide<sup>8</sup> ( $T_C$ ), le réservoir est un réservoir de gaz naturel, si non ( $T_R < T_C$ ) c'est un réservoir de pétrole (ou huile).



**Figure 1.4 :** Diagramme de phases ( $P, T$ ) d'un mélange d'hydrocarbures

$T_{ct}$  (cricodentherm) et  $P_{cb}$  (cricondenbar), désignent, respectivement, la température et la pression maximale d'existence d'un équilibre diphasique. Les courbes en pointillés à l'intérieur du domaine d'équilibre L-V représentent des iso-titres<sup>9</sup>.

#### 1.3.1. Les Gaz naturels ( $T_R > T_C$ )

Lorsque  $T_R > T_C$ , le réservoir est classé réservoir à gaz naturels. Cependant, les gaz eux-mêmes se subdivisent en trois groupes selon la nature des phases en présence dans les conditions du gisement (ou réservoir) et de surface.

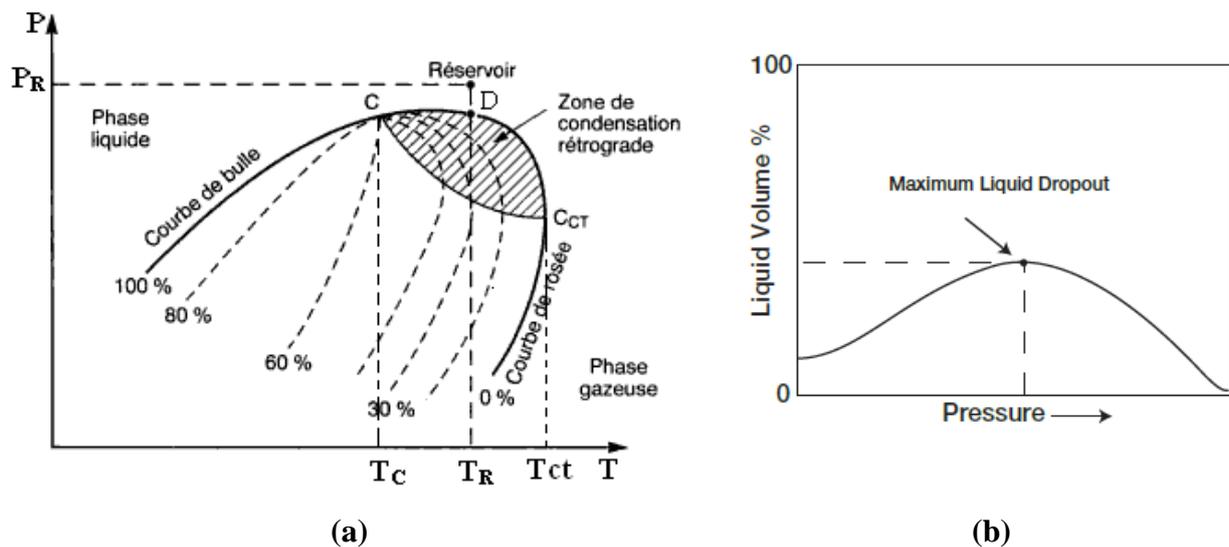
<sup>7</sup> Le type de réservoir est défini par comparaison de la position du point  $P_R, T_R$  représentatif des conditions initiales du réservoir par rapport à la courbe de saturation du fluide pétrolier.

<sup>8</sup> Le point où les propriétés intensives de la phase gazeuse sont identiques à celles de la phase liquide (pas de distinction entre les deux phases L et V). La valeur de  $T_c$  dépend de la composition du mélange et elle est d'autant plus basse que la teneur en composants volatils est élevée. Pour un corps le point critique est le maximum de la courbe de saturation, ce qui n'est pas le cas pour un mélange.

<sup>9</sup> Ensemble des points ayant la même proportion molaire (fraction molaire) de la phase liquide.

### a- Gaz à condensats (ou système rétrograde)

La région hachurée sur la figure 1.5 représente la zone de condensation rétrograde<sup>10</sup> où la phase liquide est obtenue par détente (abaissement de P) du mélange gazeux<sup>11</sup> : si  $P_R$  est réduite (à  $T_R = Cste$ ), la première goutte de liquide apparaît au point D (à la traversée de la courbe de rosée), puis la proportion de liquide augmente (avec la chute de pression) jusqu'à atteindre une valeur maximale de 30% (pour l'exemple ici donnée). Au-delà de cette valeur maximale, qui marque la fin de la condensation rétrograde, l'abaissement de P conduit alors à une vaporisation progressive de la fraction liquide jusqu'au moment où la courbe de rosée est à nouveau traversée et où le mélange redevient entièrement gazeux.



**Figure 1.5 :** (a) Diagramme P-T , (b) Courbe de variation du liquide pour un gaz condensat

Pour qu'il y ait une **condensation rétrograde**, il faut que la température du réservoir ( $T_R$ ) soit comprise entre la température critique ( $T_C$ ) du mélange et sa température maximale de condensation ( $T_{ct}$ ) ( $T_C < T_R < T_{ct}$ ). Pour ce qui est de la pression du réservoir ( $P_R$ ), elle est souvent proche de la pression de rosée (point D), ce qui amène très vite une condensation d'hydrocarbures dès la mise en production du réservoir.

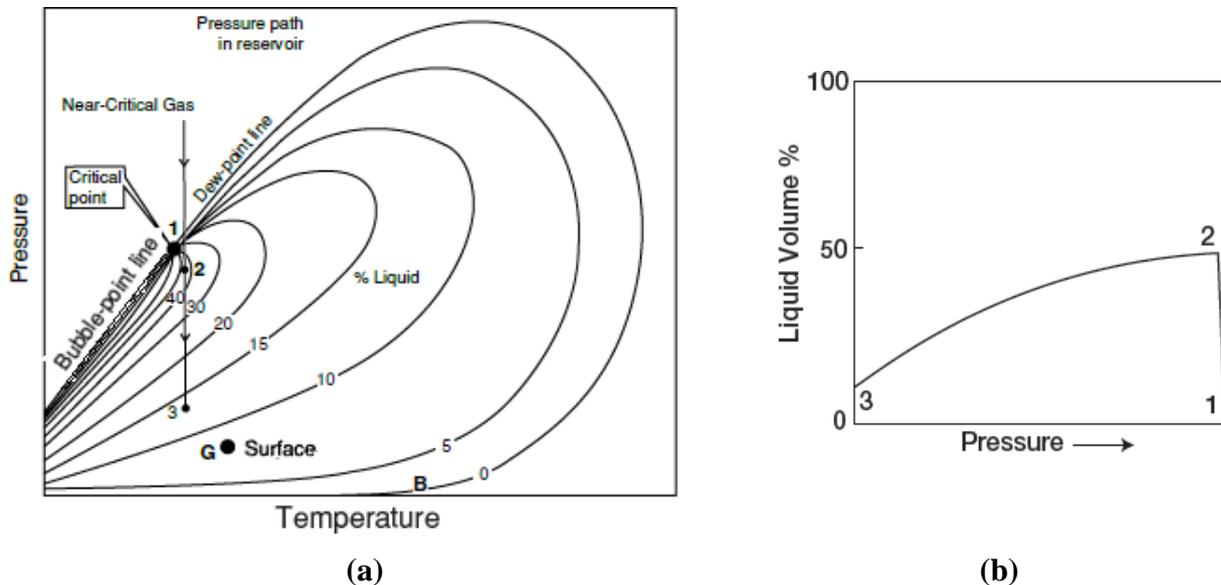
### b- Gaz condensats quasi-critique

Lorsque la température du réservoir  $T_R$  est très proche de la température critique  $T_C$  (Fig 1.6a), le mélange hydrocarbure est classé gaz condensat quasi-critique. Comme toutes les iso-volume convergent au point critique, une augmentation rapide de la quantité de liquide a lieu **dès**

<sup>10</sup> L'une des particularités des mélanges binaires rencontrée assez souvent dans l'exploitation des gisements d'hydrocarbures.

<sup>11</sup> Contrairement pour un corps pur, la phase liquide est obtenue par compression (isotherme) d'un gaz.

que la pression baisse en dessous du point de rosée (Fig. 1.6b). Au point où le liquide cesse d'augmenter de volume et se rétracte de nouveau, on quitte la zone rétrograde vers la zone de vaporisation normale.



**Figure 1.6 :** (a) Diagramme P-T , (b) Courbe de variation de volume du liquide pour un gaz condensat quasi-critique

### c- Gaz humides

Un gaz est dit humide s'il y a production de phase liquide<sup>12</sup> en surface, sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement (Fig. 1.7). Dans ce cas,  $T_R > T_{ct}$  :  $T_R$  ne traverse pas la zone diphasique et donc il n'apparaît pas de phase liquide dans le réservoir lorsque la pression baisse en cours de production (déplétion du gisement). Par contre il se forme une phase liquide en surface dont les conditions ( $T_S$ ,  $P_S$ ) sont situées à l'intérieur du domaine liquide-vapeur.

Du point de vue compositionnel, un gaz humide contient moins de constituants lourds qu'un gaz à condensat (donc sa  $T_c$  est plus faible et sa zone diphasique est moins développée). Notons que si les conditions en surface restent fixées au cours de l'exploitation du gisement, la fraction liquide produite en surface reste constante et la composition de l'effluent n'évolue pas au cours du temps.

<sup>12</sup> La quantité de liquide produite est plus faible par rapport à celle obtenue avec un gaz à condensat.

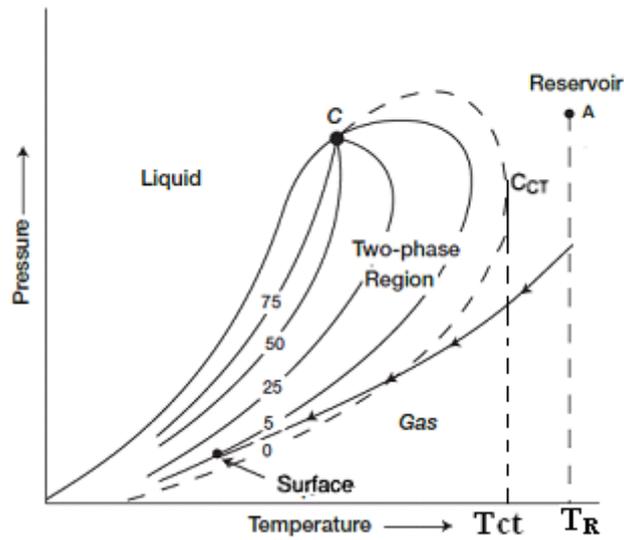


Figure 1.7 : Diagramme P-T d'un gaz humide

#### d- Gaz secs

Un gaz sec ne produit pas de liquide ni dans les conditions de surface ni dans le réservoir. L'isotherme correspondant à la température du réservoir ( $T_R$ ) et le point représentatif des conditions de production en surface ( $T_S$ ) sont, par conséquent, tous deux situés à l'extérieur<sup>13</sup> de la courbe de saturation du gaz (mélange hydrocarbures) (Fig. 1.8)

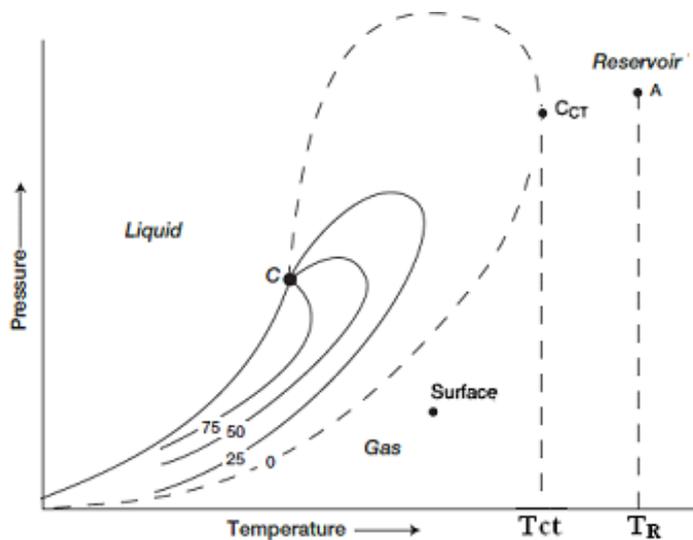


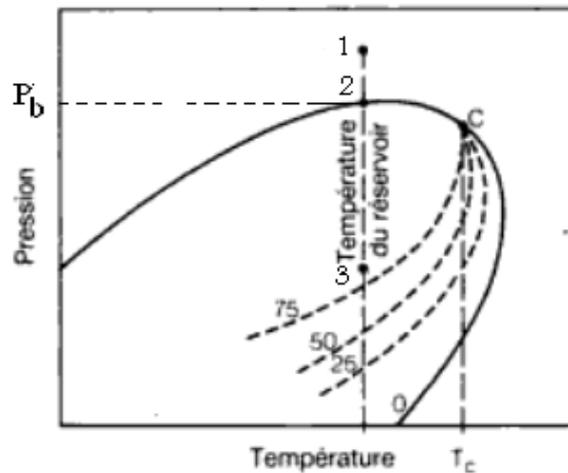
Figure 1.8 : Diagramme P-T d'un gaz sec

<sup>13</sup> Cette situation implique un domaine diphasique relativement étroit : Le gaz doit être concentré en Méthane et contenir très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane

### 1.3.2. Pétroles (huiles ou liquides à gaz dissous) ( $T_R < T_C$ )

Les réservoirs de pétroles sont classés, selon la pression initiale des réservoirs ( $P_R$ ), en 3 catégories :

- **réservoirs à huile sous-saturée (si  $P_R > P_b$ )** lorsque la pression dans le réservoir ( $P_R$ ) est supérieure à la pression de du point de bulle ( $P_b$ ) (point 1, Fig.1.9),
- **réservoir à huile saturée si  $P_R = P_b$**  (point 2)
- **réservoir à gaz de couverture (gas-cap) lorsque  $P_R < P_b$**  (point 3).



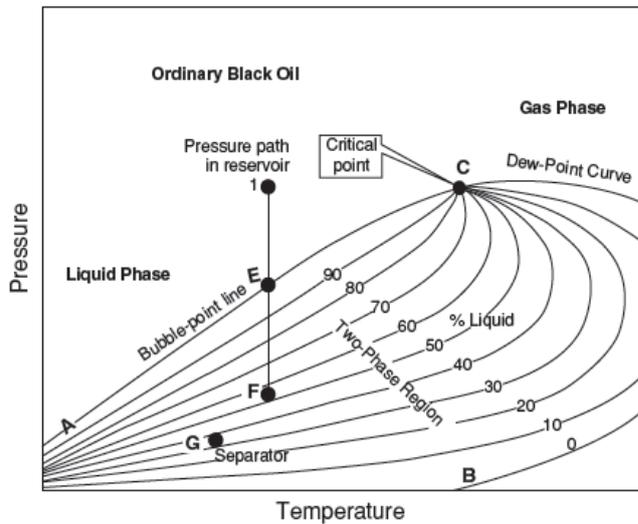
**Figure 1.9** : Diagramme P-T montrant les types de réservoirs de pétroles

Les huiles (pétrole brut) dans ces réservoirs couvrent un grand éventail de propriétés physiques et compositions chimiques. De ce fait, elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories, à savoir : pétrole noire ordinaire, Pétrole brut à faible contraction, Pétrole brut à forte contraction (huile volatile), Pétrole brut quasi-critique.

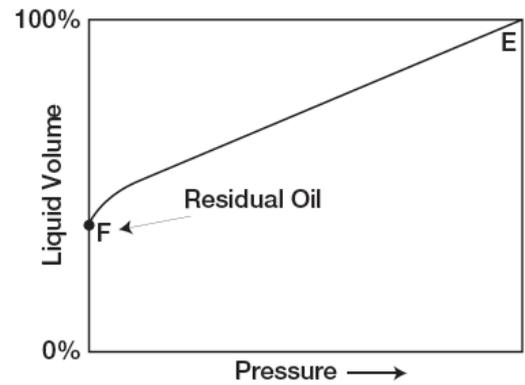
#### a- Pétrole noire ordinaire

Le diagramme de phase dans ce cas est caractérisé par des lignes iso-volume pratiquement équidistantes (Fig. 1.10a). En dehors des basses pressions, la courbe de contraction de liquide est une ligne droite (Fig. 1.10b). Lorsqu'il est produit, le pétrole ordinaire donne généralement des rapports de gas-oil entre 200 et 700 SCF/STB et des densités de 15 ° à 40°API<sup>14</sup>. (Couleur brun à vert foncé)

<sup>14</sup> La densité API est une échelle permettant d'exprimer la densité du **pétrole brut**, en degrés API (° API), calculée à partir de la **densité**, par la formule suivante : Densité API = (141,5/(densité à 60 °F)) - 131,5. Plus un brut est léger, plus sa densité est faible, plus sa densité API est élevée.



(a)

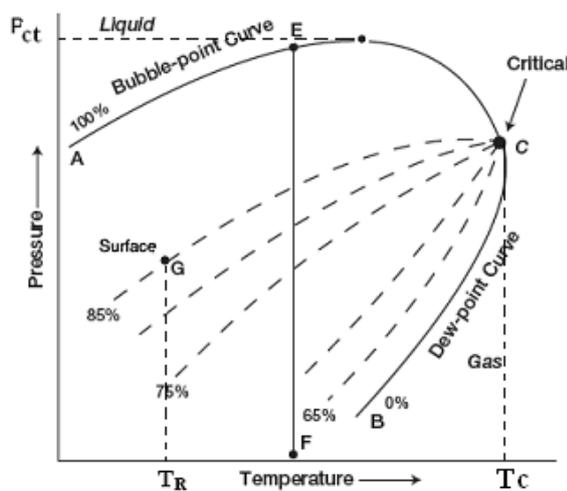


(b)

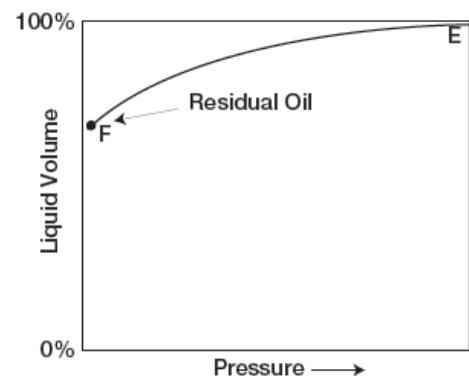
Figure 1.10 : Diagramme P-T (a) et Courbe de contraction de liquide (b) pour un pétrole ordinaire

**b- Pétrole brut à faibles contraction**

Le pétrole à faible contraction contient peu de gaz en solution et est relativement riche en constituants lourds. Sa température critique  $T_c$  est donc élevée et son point critique est généralement situé à droite du Cricondenbar ( $P_{ct}$ ) (Fig. 1.11a). Dans ce cas, le diagramme de phase est caractérisé par des lignes iso-volume très rapprochées de la courbe de rosé (Fig. 1.11a). La figure 1.11b montre les caractéristiques de contraction de ce type de pétrole brut. D'autres propriétés de ce pétrole sont telles que : rapport Gas-oil  $GOR < 200$  SCF/STB, densité  $< 35^\circ$  API, (couleur noir ou foncée), quantité substantielle de liquide (85%) récupérée en surface (point G, Fig.1.11a).



(a)

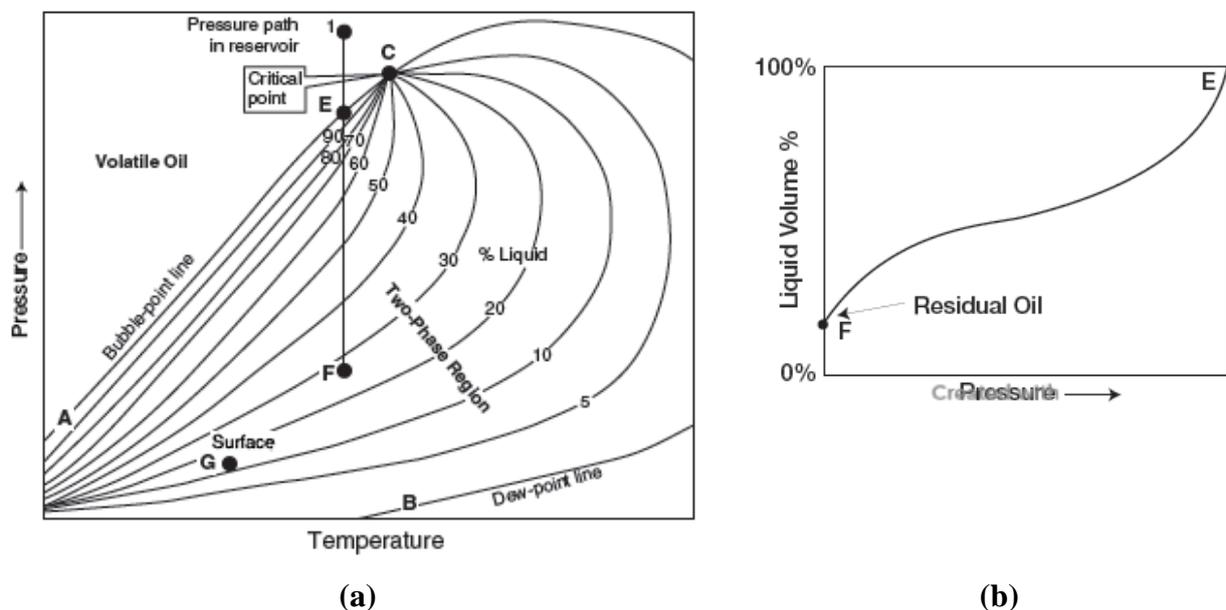


(b)

Figure 1.11 : (a)Diagramme (P-T), (b) courbe de contraction de volume d'un pétrole à faible contraction

### c- Pétrole brut à forte contraction (ou huiles volatiles)

Ce pétrole contient plus de gaz en solution que le cas précédent (à faible contraction). Il est donc plus riche en constituants volatils (de ce fait  $T_c$  est plus faible et donc plus proche de  $T_R$ ). Les lignes iso-volume dans le diagramme de phase (Fig.1.12a) sont très rapprochées près de la courbe de bulle mais très espacées ailleurs (pour de faibles pressions). Ce pétrole brut est généralement caractérisé par une contraction importante du volume de liquide dès que la pression est inférieure à celle du point de bulle (Fig. 1.12b). D'autres propriétés caractéristiques de cette huile sont : le rapport Gas-oil  $2000 < GOR < 3200$  SCF/STB, la densité allant de  $45^\circ$  à  $55^\circ$  API, faible quantité de liquide récupéré en surface (point G, Fig.1.12b), (couleur verdâtre à orange).



**Figure 1.12 :** Diagramme (P-T) (a), courbe de contraction de volume (b) d'un pétrole à forte contraction

### d- Pétrole brut quasi-critique

Lorsque  $T_R$  est proche de  $T_c$ , le mélange d'hydrocarbures est identifié comme étant un pétrole brut quasi-critique dont le volume se contracte à 50% (et moins) lorsque la pression baisse (à  $T_{scte}$ ) de 10 à 50 psi en dessous du point de bulle (point E). Ce pétrole est caractérisé par un rapport gas-oil élevé ( $GOR > 3000$  SCF/STB) et sa composition molaire renferme 2,5 à 20 % heptanes-plus, 35% ou moins éthane à hexanes et le reste du méthane

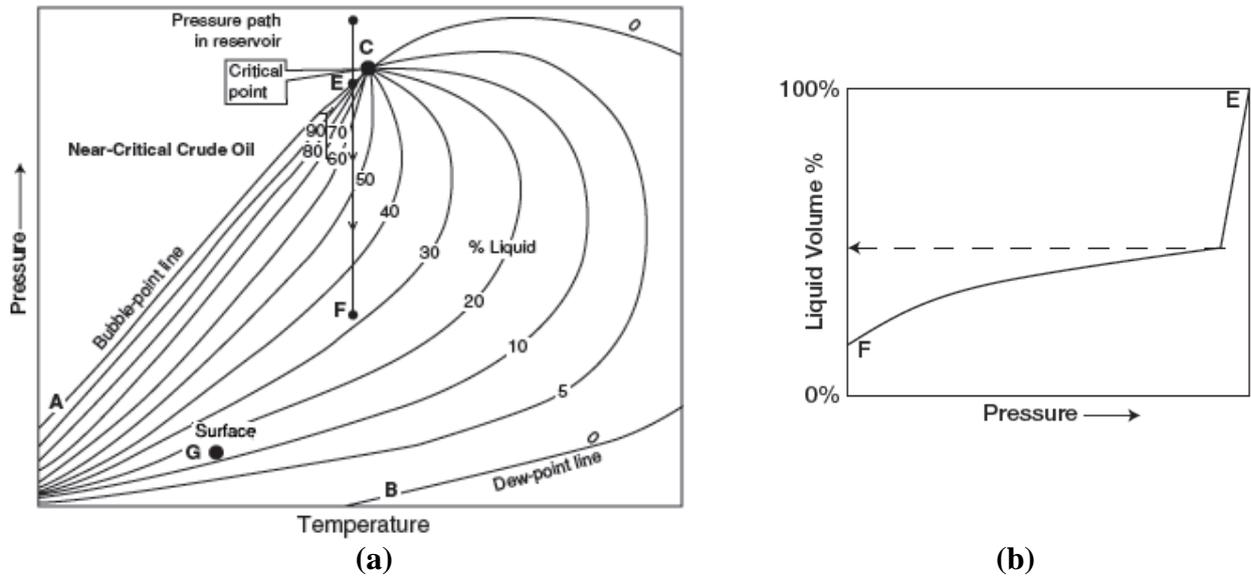


Figure 1.13 : Diagramme (P-T) (a), courbe de contraction de volume (b) pour pétrole quasi-critique

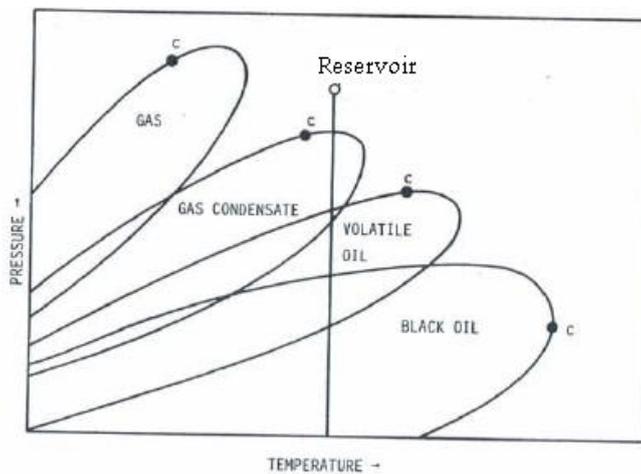


Figure 1.14 : Comparaison des courbes de saturation de quelques fluides pétroliers

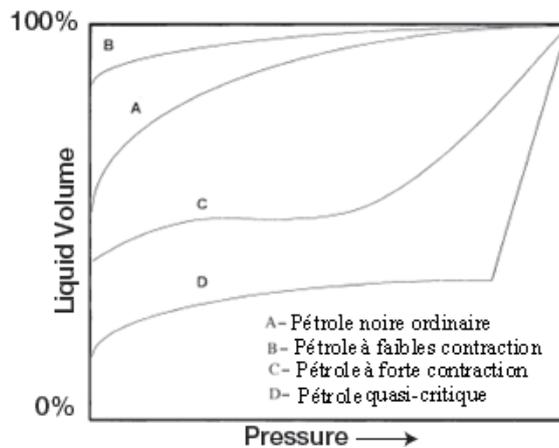


Figure 1.15 : Comparaison des courbes de contraction de liquide des pétroles

## CHAPITRE 2 :

### PROPRIETES DES SUBSTANCES PURES

#### 2.1 Substances pures

Une substance pure est une substance qui ne comporte qu'un seul type de particule : atome (ex : C, He...etc) ou molécule (ex : H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ...etc)

#### 2.2 Phases d'une substance pure

On appelle phase toute partie homogène (ou état physique) en équilibre. Les paramètres de l'équilibre seront la pression et la température. Il y a quatre phases de la matière : solide, liquide, gaz et plasma

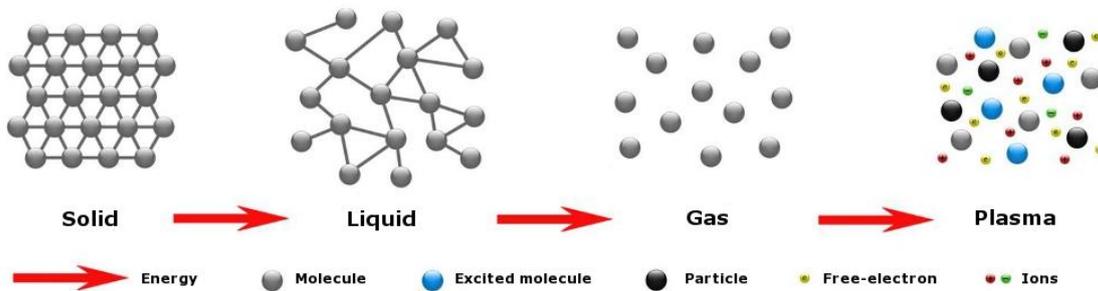


Figure 2.1 Les quatre phases de la matière

#### Remarque :

Le plasma est un état de la matière plus dilué que le gaz. Il est caractérisé par un désordre plus grand que celui du gaz, puisque même les électrons et les ions ne sont plus liés mais se déplacent librement les uns par rapport aux autres.

#### 2.3 Changements de phases d'une substance pure

Le passage de la substance d'une phase à l'autre est dit « changement de phase ». Il est accompagné, pour une substance pure, d'un échange de chaleur à P et T constants (Fig. 2.2)

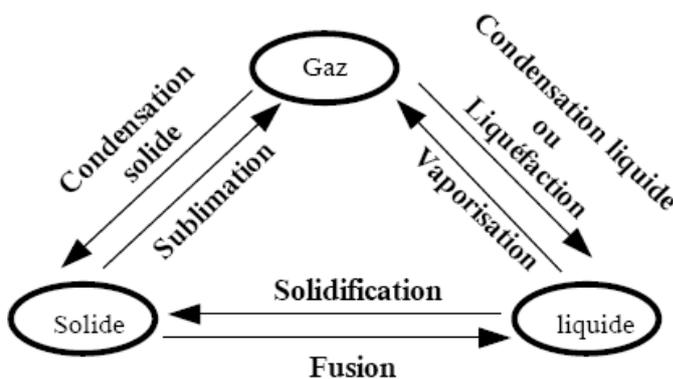


Figure 2.2 :  
Changements de phase de la matière

## 2.4 Comportement PVT d'une substance pure

### 2.4.1 Surface $(P, V, T)$

Le comportement thermodynamique d'une substance pure est caractérisée par la surface  $(P, V, T)$  (Fig.2.3). La projection de cette surface permet d'avoir plusieurs diagrammes avec lesquels on travaille le plus souvent (diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, V)$ ).

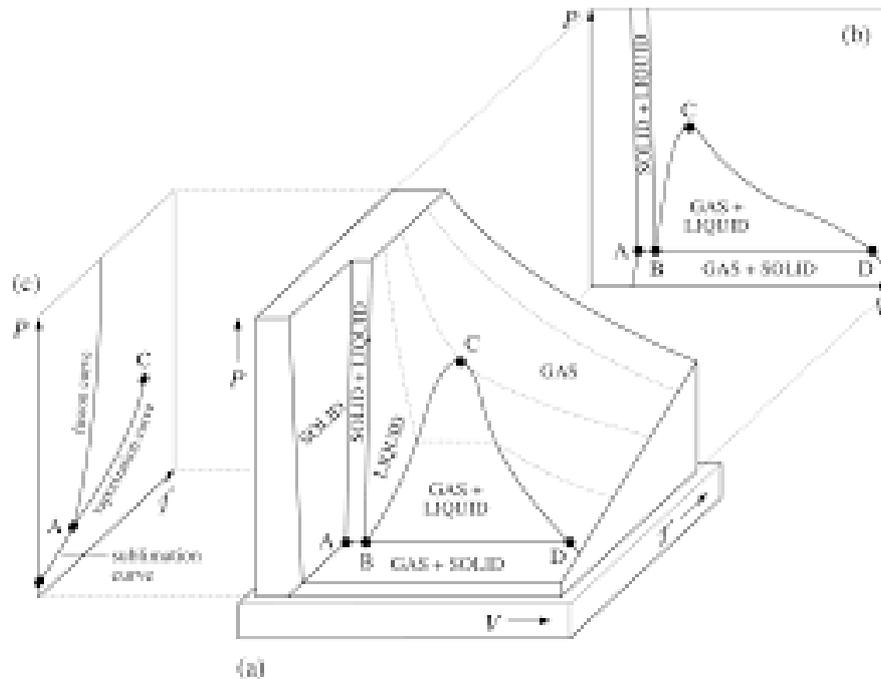


Figure 2.3 Surface  $(P, V, T)$  caractéristique d'une substance pure

### 2.4.2 Diagramme $(P, T)$

Le diagramme d'équilibre (Fig. 2.4) est composé de 3 branches qui délimitent les trois phases d'une substance pure :

- Branche BA : courbe d'équilibre S-V
- Branche BD : courbe d'équilibre S-L, la pente de cette branche est  $> 0$  ou  $< 0$
- Branche BC : courbe d'équilibre L-V

Le point triple est un point pour lequel les trois phases de la matière S-L-V existent en même temps.

### 2.4.3 Diagramme $(P, V)$

Sur le diagramme  $(P, V)$  on observe les courbes de saturation solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur (Fig. 2.5). La courbe de saturation qui nous intéresse le plus est la courbe de saturation Liquide-vapeur, qui se présente sous la forme d'une cloche (Fig. 2.6).

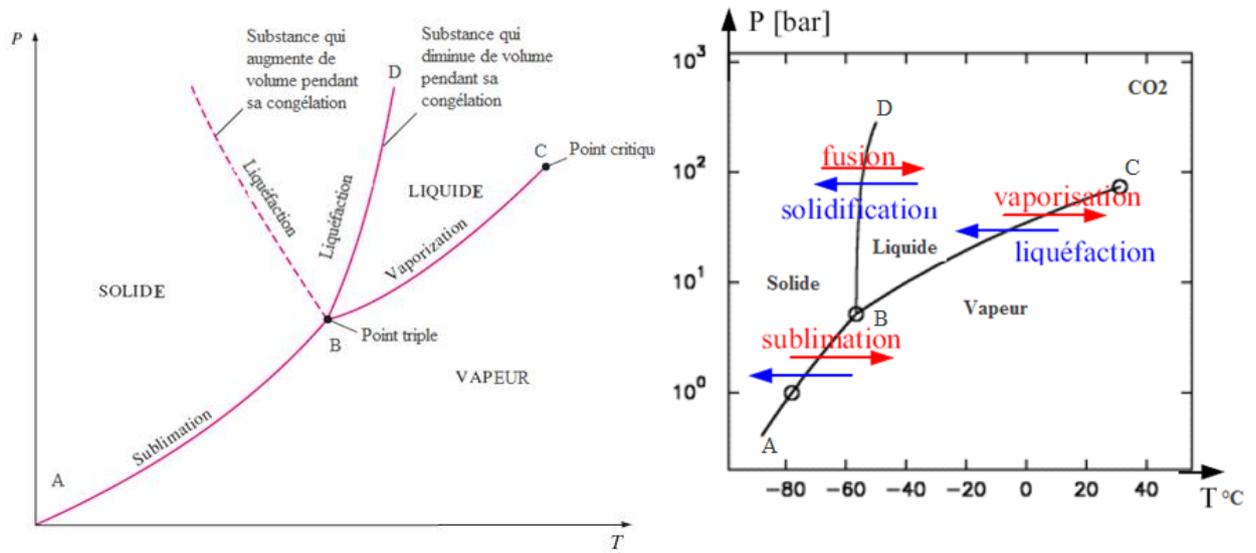


Figure 2.4 Diagramme de phase d'une substance pure dans le plan  $(P, T)$

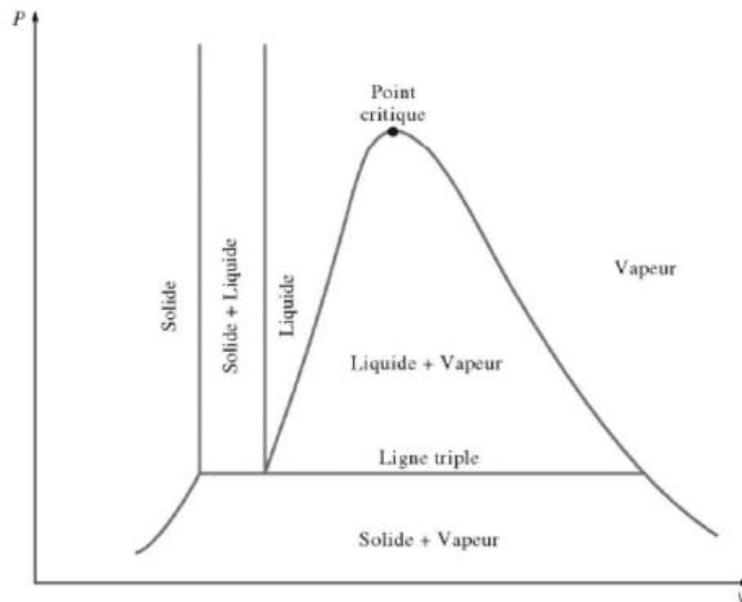


Figure 2.5 Courbes de saturation S-L, S-V et L-V

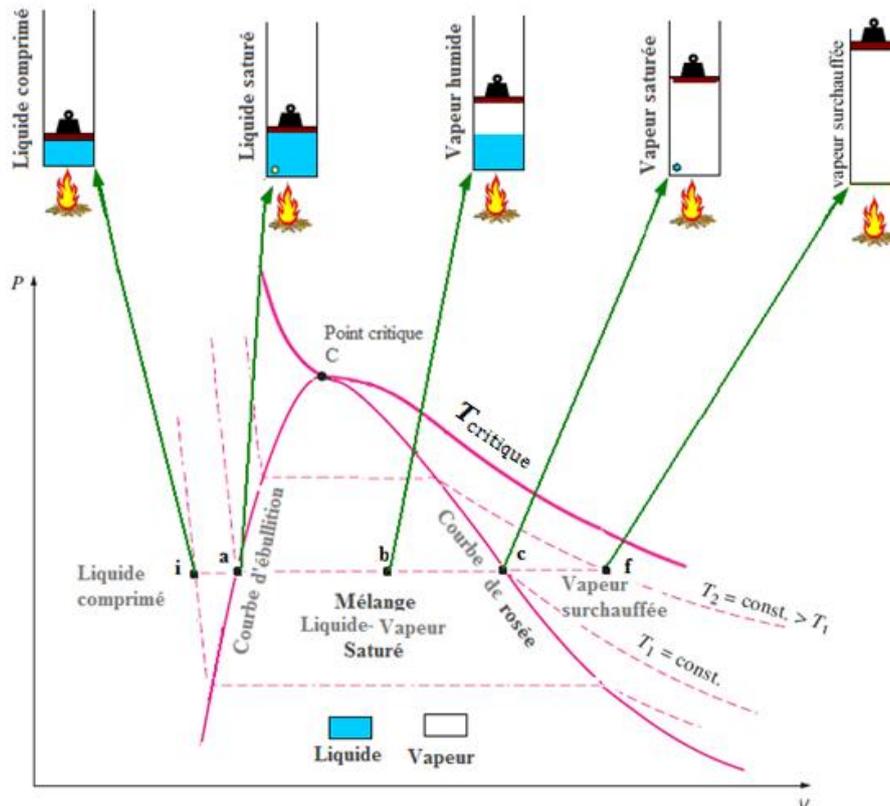


Figure 2.6 : La courbe de saturation Liquide-Vapeur

En chauffant de façon isobare une substance pure, de l'état initial ( $i$ ) à l'état final ( $f$ ), nous passons par les étapes suivantes ( Fig. 2.6):

$i$  : liquide comprimé ou sous refroidi

$a$  : début de la vaporisation (apparition de la première bulle de vapeur) ; liquide saturé

$i-a$  : échauffement isobare du liquide

$b$  : mélange liquide-vapeur saturé (en équilibre) appelé vapeur humide.

$c$  : fin de la vaporisation (disparition de la dernière goutte de liquide) ; vapeur saturée

$a-c$  : changement de phase liquide-vapeur à  $P$  et  $T$  constants

$f$  : vapeur surchauffée ou vapeur sèche

$c-f$  : échauffement de la vapeur à  $P$  constante .

La courbe de saturation est composée de :

- la courbe d'ébullition : ensemble de points à l'état de liquide saturé
- la courbe de rosée. ensemble de points à l'état de vapeur saturée.
- à l'intérieur de la courbe de saturation : le mélange liquide-vapeur est en équilibre.
- en dessus de l'isotherme critique, le fluide est dit supercritique.

### 2.4.4 Pression et température de saturation

La pression et la température de saturation (ou de vapeur saturante) sont la pression et la température auxquelles se produit le changement de phase. Elles sont, respectivement, notées par  $P_{sat}$  et  $T_{sat}$ .

Ces deux variables sont liées entre elles par la relation de Rankine:

$$\ln P_{sat} = A_1 - \frac{B_1}{T_{sat}}$$

$A_1$  et  $B_1$  sont des constantes propres à chaque gaz

Il existe dans la littérature autres corrélations de la pression de saturation, telle que celle d'Antoine :

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T + C - 273,15}, T(K)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$  sont des constantes de la corrélation tabulées pour différents gaz

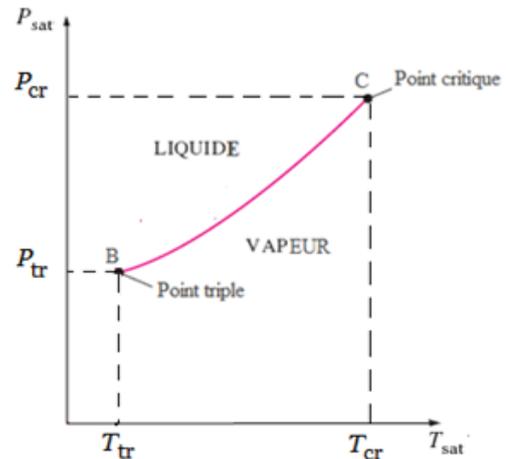


Figure 2.7 : Courbe de saturation Liquide-Vapeur

#### Remarque :

- Le changement de phase  $L \rightleftharpoons V$  est une transformation réversible. Pour pouvoir la réaliser, il faut traverser la courbe de saturation. Autrement dit,  $T_{tr} < T < T_{cr}$  et  $P_{tr} < P < P_{cr}$  (Fig. 2.7)
- La pression de saturation est une fonction croissante de la température de saturation.

### 2.4.5 Chaleur latente de vaporisation

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une unité de la matière de l'état liquide à l'état vapeur (et vice versa). Cette chaleur ne provoque pas une augmentation de la température mais sert à changer la phase. Elle notée par  $L_V$ , et est fonction de la température selon la relation de Clapeyron :

$$L_V = T_{sat}(v'' - v') \frac{dP_{sat}}{dT}$$

avec

$L_V$  : la chaleur latente de vaporisation, [kJ/kg]

$v''$  : le volume massique de la vapeur saturée, [m<sup>3</sup>/kg] (Fig. a)

$v'$  : le volume massique du liquide saturé, [m<sup>3</sup>/kg] (Fig. a)

$dP_{sat}/dT$  : la pente de la courbe de vaporisation au point considéré (Fig. b)

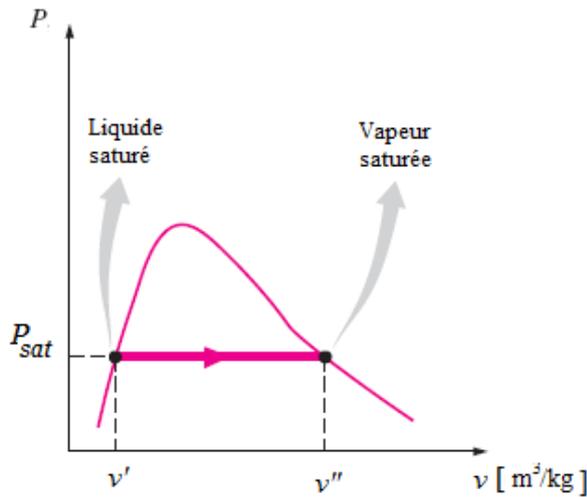


Figure 2.8

Dans le diagramme entropique (Fig. 2.8), la surface en dessous de la transformation qui caractérise le changement de phase (a-c) est équivalente à la chaleur latente :

$$L_V = T_{sat}(s'' - s') > 0 \quad (\text{vaporisation, } a-c)$$

$$L_V = T_{sat}(s' - s'') < 0 \quad (\text{condensation, } b-a)$$

La chaleur latente est également égale à la différence d'enthalpie de la vapeur et liquide saturés.

$$L_V = h'' - h' > 0 \quad (\text{vaporisation, } a-c)$$

$$L_V = h' - h'' < 0 \quad (\text{condensation, } b-a)$$

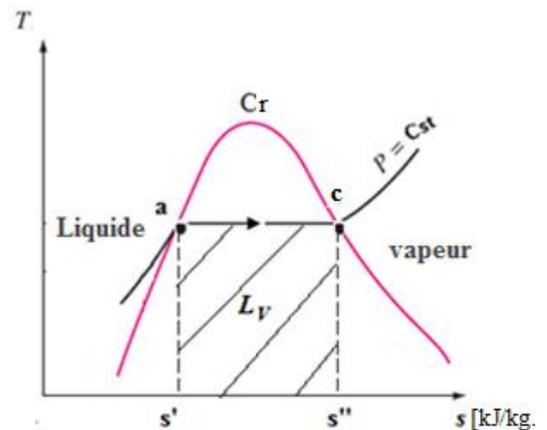
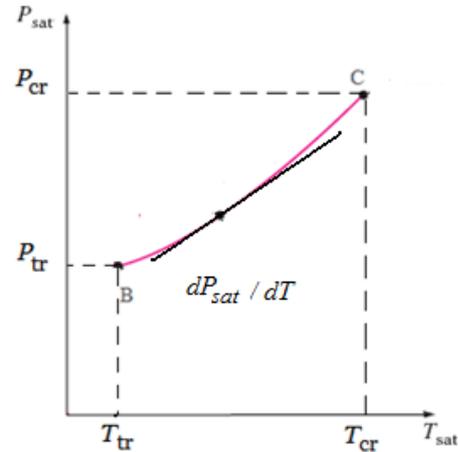


Figure 2.9 : Chaleur latente  $L_V$  sur diagramme T-s

**Remarque :** La chaleur latente de vaporisation est nulle au point critique :  $L_V(T_c) = 0$ , et elle est maximale au point triple :  $L_V(T_r) = L_{V \max}$ .

### 2.4.6 Le titre massique de la vapeur humide

Le titre de la vapeur est une propriété du mélange liquide-vapeur (c'est-à-dire de la vapeur humide) qui désigne le taux de vapeur dans ce mélange. On le définit comme étant le rapport de la masse de vapeur dans le mélange sur la masse totale du mélange :

$$x = \frac{m_V}{m_V + m_L} = \frac{\text{masse vapeur}}{\text{masse totale}}, \quad 0 \leq x \leq 1$$

- Cas de liquide saturé :  $m_V = 0 \Rightarrow x = 0$  (courbe d'ébullition)
- Cas de vapeur saturée :  $m_L = 0 \Rightarrow x = 1$  (courbe de rosée)

On peut aussi calculer le titre de la vapeur par la formule suivante :

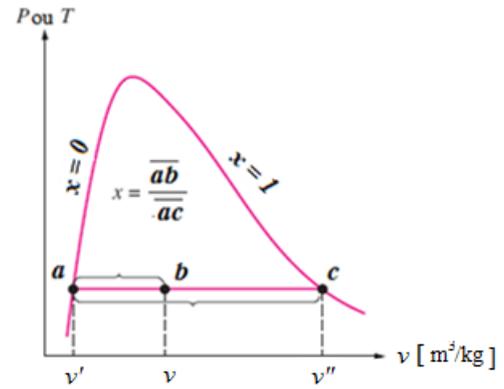
$$x = \frac{\overline{ab}}{\overline{ac}} = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

avec

$v'$  : volume massique du liquide saturé =  $V_L / m_L$

$v''$  : volume massique de vapeur saturée =  $V_V / m_V$

$v$  : volume massique du mélange =  $V_T / m_T$



Démonstration :

$$V_T = V_V + V_L \Rightarrow m_T v = m_L v' + m_V v'' \Rightarrow v = (m_L/m_T)v' + (m_V/m_T)v'' \Rightarrow v = (1 - x)v' + xv'' \Rightarrow x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

de façon analogue on peut montrer que le titre de la vapeur est égal à :

$$x = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'} = \frac{u - u'}{u'' - u'}$$

où :

$h, h', h''$  : enthalpie massique de la vapeur humide, liquide saturé et vapeur saturée, respectivement

$s, s', s''$  : entropie massique de la vapeur humide, liquide saturé et vapeur saturée, respectivement

$u, u', u''$  : énergie interne massique de la vapeur humide, liquide saturé et vapeur saturée,

**Application :** A partir de la table thermodynamique du propane saturé (tableau ci-dessous), calculer :

- Le volume massique et l'enthalpie massique d'un mélange liquide-vapeur de propane à 30% vapeur et à  $T = -20^\circ\text{C}$
- La chaleur latente de vaporisation du propane à  $0^\circ\text{C}$
- Le taux de vapeur dans un mélange L-V de propane à  $16^\circ\text{C}$  et de volume massique égal à  $0,0317 \text{ m}^3/\text{kg}$ .

**TABLE A-16** Properties of Saturated Propane (Liquid–Vapor): Temperature Table

Temp. °C	Press. bar	Specific Volume $\text{m}^3/\text{kg}$		Internal Energy $\text{kJ}/\text{kg}$		Enthalpy $\text{kJ}/\text{kg}$			Entropy $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$		Temp. °C
		Sat. Liquid $v_f \times 10^3$	Sat. Vapor $v_g$	Sat. Liquid $u_f$	Sat. Vapor $u_g$	Sat. Liquid $h_f$	Evap. $h_{fg}$	Sat. Vapor $h_g$	Sat. Liquid $s_f$	Sat. Vapor $s_g$	
-50	0.7046	1.694	0.5793	-22.5	370.4	-22.4	433.6	411.2	-0.098	1.845	-50
-40	1.110	1.728	0.3798	-0.2	381.0	0.0	423.2	423.2	0.000	1.815	-40
-30	1.677	1.763	0.2585	22.6	391.6	22.9	412.1	435.0	0.096	1.791	-30
-20	2.444	1.802	0.1815	45.9	402.4	46.3	400.5	446.8	0.190	1.772	-20
-10	3.451	1.844	0.1309	69.8	413.2	70.4	388.0	458.4	0.282	1.757	-10
0	4.743	1.890	0.09653	94.2	423.8	95.1	374.5	469.6	0.374	1.745	0
4	5.349	1.910	0.08591	104.2	428.1	105.3	368.8	474.1	0.410	1.741	4
8	6.011	1.931	0.07666	114.3	432.3	115.5	362.9	478.4	0.446	1.737	8
12	6.732	1.952	0.06858	124.6	436.5	125.9	356.8	482.7	0.482	1.734	12
16	7.515	1.975	0.06149	135.0	440.7	136.4	350.5	486.9	0.519	1.731	16

## 2.5 Equations d'état

Une équation d'état (EOS) est une expression analytique reliant, pour un corps pur, la pression  $P$  à la température  $T$  et au volume  $\bar{v}^1$  :  $f(P, \bar{v}, T) = 0$

La plus simple des équations d'état est celle des gaz parfaits<sup>2</sup>, exprimée par :

$$P\bar{v} = R T$$

Cette relation simple est basée sur deux hypothèses simplificatrices :

- le volume des molécules de gaz négligeable par rapport au volume du container et à la distance intermoléculaire
- absence de phénomènes d'interaction (attraction –répulsion) entre les molécules de gaz

L'équation des gaz parfaits est une approximation d'autant meilleure que la pression est faible. Dans le but de mieux rendre compte du comportement des gaz à des pressions plus élevées, d'autres équations d'état plus complexes ont été proposées. La première étant celle de **Van Der Waals**.

### 2.5.1 Classification des équations d'état

Leland (1980) distingue (essentiellement) 3 familles d'équations d'état :

- **Famille Van der Waals.** Englobe des équations essentiellement cubiques. Elles sont largement utilisées dans l'industrie pétrolière, pour des calculs d'ingénierie, en raison de leur simplicité et leur précision (relative) à décrire les mélanges polyphasiques. Ces équations sont explicites en pression  $P$  ( $P = P_{repulsive} - P_{attractive}$ ). Les équations cubiques les plus connues sont celles de : Van Der Waals, Redlich-Kwong - Soave (1972) et Peng-Robinson
- **Famille Benedict-Webb-Rubin** (non cubique). Equations d'état plus complexes et plus précises que les précédentes faisant intervenir un grand nombre de paramètres. Ces équations présentent l'inconvénient d'être d'ordre  $> 3$  en  $\bar{v}$  conduisant ainsi à des calculs fastidieux qui nécessitent beaucoup temps. Les plus utilisées d'entre elles, en industrie pétrolière : l'équation de Benedict-Webb-Rubin (1940), de Starling (1973) et celle de Lee et Kesler (1975).
- **Equations de fluide de référence** (reference fluid equations), dédiées à la modélisation précise d'un large éventail de données PVT de corps purs. Elles sont utilisées comme fluide de référence dans la loi des états correspondants.

<sup>1</sup> Ici le volume est un volume molaire  $\bar{v} = V/n$  avec  $V$  en  $m^3$  et  $n$  le nombre de mole

<sup>2</sup> Le modèle de gaz parfait suppose que les molécules sont en moyennes suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'il soit possible de négliger les forces d'interaction (l'énergie des molécules est alors purement cinétique).

### 2.5.2 Famille des équations de Van Der Waals (ou cubique)

#### ▪ Equations de Van der Waals (VDW)

L'équation de Van Der Waals (semi-empirique) est la première équation d'état capable de représenter à la fois la phase vapeur et liquide d'un fluide (et la transition entre ces phases). Contrairement au gaz parfait, Van Der Waals tient compte du volume des molécules et de l'interaction entre elles. Il en résulte de cela deux termes correctifs qui la différencient de l'équation des gaz parfaits :

- Le covolume  $b$  qui représente le volume occupé par une mole lorsque la pression tend vers l'infini ;
- Le terme de pression interne (dit de cohésion, ou d'attraction),  $P_{int} = a/V^2$  qui prend en compte les forces d'attraction moléculaire.

Dans ce cas l'équation s'écrit<sup>3,4</sup>:

$$P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

$P$  : pression absolue du fluide (gaz réel) en [kPa]

$T$  : température absolue en [K]

$R$  : constante universelle des gaz parfaits 8,314 kJ/kmol.K

$\bar{v}$  : volume molaire (=V/n) [m<sup>3</sup>/kmol]

$a$  et  $b$  : constantes positives de l'équation de Van Der Waals propres à chaque fluide.

**Remarque :** L'ensemble des équations d'états de type cubique s'écrit sous forme de  $P_{rep} - P_{attr}$  avec dans le cas de Van Der Waals,  $P_{rep} = RT/(\bar{v} - b)$  et  $P_{attr} = a/\bar{v}^2$

En considérant le fait que, dans le diagramme de Clapeyron (Fig.2.1), l'isotherme critique présente (au point critique) un point d'inflexion à tangente horizontale :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}}\right)_{T_c, P_c} = 0 \quad \left(\begin{array}{c} \text{tangente} \\ \text{horizontale} \end{array}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{v}^2}\right)_{T_c, P_c} = 0 \quad \left(\begin{array}{c} \text{point} \\ \text{d'inflexion} \end{array}\right)$$

On arrive à exprimer les coefficients  $a$  et  $b$  de la façon suivante :

$$a = 0.421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.125 \frac{R T_c}{P_c}$$

Comme  $a$  et  $b$  ne dépendent que de  $T_c$  et  $P_c$  et ne font pas intervenir le facteur acentrique, l'équation de Van Der Waals ne peut être appliquée qu'à des constituants dont la molécule est sphérique et apolaire. Et même si elle s'applique avec une assez bonne précision à certains fluides réels (exp : l'anhydride carbonique ( plus courant CO<sub>2</sub>)) elle ne couvre pas le domaine

<sup>3</sup> L'équation de Van Der Waals s'écrit en fonction du volume massique  $v$  (m<sup>3</sup>/kg) ou du volume  $V$  (m<sup>3</sup>) de la façon suivante :  
 $P = \frac{rT}{(v-b)} - \frac{a'}{v^2}$  et  $P = \frac{nRT}{(V-nb)} - a \frac{n^2}{V^2}$  . avec  $a' = a/M^2$  et  $b' = b/M$  ,  $M$  étant la masse molaire du gaz

des pressions rencontrées dans les gisements d'hydrocarbures ni ne représente valablement le comportement des mélanges de gaz.

▪ **Equation de Redlich-Kwong (RK) (1945)**

Cette équation est de la forme générale :

$$P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + b)}$$

Terme attractive

avec :

$$a(T) = \frac{a_c}{\sqrt{T_R}} \quad , \quad a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$T_R$ , est la température réduite égale à  $T/T_C$ .

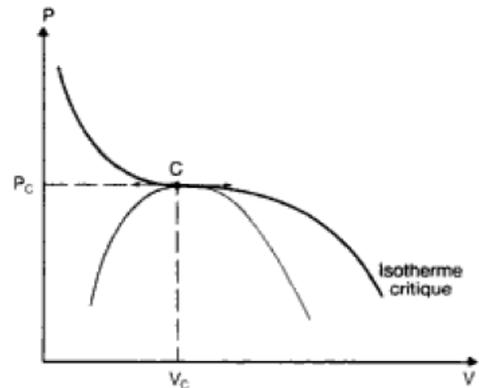


Figure 2.10 : Isotherme critique dans le diagramme de Clapeyron

**Remarque :**

- L'équation **RK** vise à améliorer la représentation des fluides réels (propriétés de la phase vapeur) en modifiant l'expression du terme de pression interne (ou  $P_{attractive}$ ) de l'équation de Van Der Waals.
- Elle décrit correctement la phase gazeuse (d'où son utilisation dans les installations de traitement de gaz) mais comme les résultats sont moins bons pour la phase liquide → non utilisable pour les calculs des équilibres liquide-vapeur (opérations de distillation, absorption)

▪ **Equation de Soave- Redlich-Kwong (SRK) (1972)**

Cette equation diffère de la précédente (**RK**) par l'introduction d'une fonction  $a(T)$  qui dépend du facteur acentrique :

$$P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + b)}$$

avec :

$$a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad m = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$$

$$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$\omega$ , est le facteur acentrique qui rend compte de la non-sphéricité de la molécule (les détails concernant ce facteur seront donnés au paragraphe &2.6)

Pour améliorer la prediction de la pression de vapeur des corps purs, Groski et Daubert (1978) proposent une autre expression du paramètre  $m$  (qui reste peu satisfaisante pour les hydrocarbures lourds) basée sur l'analyse de plusieurs données expérimentales d'hydrocarbures purs :

$$m = 0,48508 + 1,55171 \omega - 0,15613 \omega^2$$

**Remarque :**

- avec l'équation SRK, le calcul des propriétés thermodynamique de la phase liquide a été amélioré, mais l'écart commis sur la masse volumique ( $\rho_L$ ) reste toujours importante (jusqu'à 27%) dans la région critique.
- SRK est plus fiable quant au calcul des équilibres liquide-vapeur, qu'à l'estimation de la densité des liquides

- **L'équation de Peng-Robinson (PR) (1976)**

Elle diffère de l'équation SRK par l'expression du terme d'attraction :

$$P = \frac{RT}{(\bar{v} - b)} - \frac{a(T)}{\bar{v}(\bar{v} + b) + b(\bar{v} - b)}$$

avec :

$$a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad m = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0,0778 \frac{R T_c}{P_c}$$

Cette relation donne de meilleurs résultats que ceux de Soave-RK, notamment en ce qui concerne le calcul des  $\rho_L$  (5% à 15% d'écart dans la région critique) et d'autres propriétés des fluides au voisinage du point critique.

Pour des composants lourds (avec  $\omega > 0,49$ ), les auteurs proposent une autre expression pour  $m$  :

$$m = 0,379642 + 1,48503 \omega - 0,1644 \omega^2 + 0,016667 \omega^3$$

**Remarque :** Les équations d'état cubiques (RK, PR, SRK,..etc) sont largement utilisées dans les modèles de simulation, en production et traitement de gaz naturel. Il existe par ailleurs plusieurs autres équations d'état cubiques qui ont été développées par Patel et Teja (1982), Trebble et Bishnoi (1987), Salim et Trebble (1991), ..etc

Il existe une loi simple (similaire à celle des gaz parfaits) pour décrire le comportement des gaz réels. Elle s'exprime par :

$$P\bar{v} = ZRT$$

Z est le facteur de compressibilité (défini plus loin au §2.7). L'ensemble des équations d'état que nous venons de voir peuvent également être exprimées en fonction de Z et ceci en substituant  $\bar{v}$  par  $ZRT/P$  dans chacune de ces relations précédentes :

**van der Waals**

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

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

**Redlich-Kwong**

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

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

$$a = 0.42747 \left( \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \right)$$

$$b = 0.0867 \left( \frac{RT_c}{P_c} \right)$$

**Soave Redlich-Kwong (SRK)**

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

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$a = a_c \alpha \quad \alpha^{1.2} = 1 + m(1 - T_r^{1.2})$$

$$a_c = 0.42747 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad b = 0.08664 \left( \frac{RT_c}{P_c} \right)$$

$$m = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$$

**Peng Robinson**

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

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$a = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha$$

$$\alpha^{1.2} = 1 + m(1 - T_r^{1.2}) \quad b = 0.0778 \left( \frac{RT_c}{P_c} \right)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

**2.5.3 Famille des équations Benedict-Webb-Rubin (non cubique)**

Ce sont des équations empiriques, dont la plus connue d'entre elles est l'équation de Benedict-Webb-Rubin à 8 coefficients ajustables :

$$P = \bar{\rho}RT + \left( B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \bar{\rho}^2 + (bRT - a) \bar{\rho}^3 + \alpha \bar{\rho}^6 + \frac{c \bar{\rho}^3}{T^2} (1 + \gamma \bar{\rho}^2) \exp(\gamma \bar{\rho}^2)$$

$\bar{\rho}$  : la densité molaire =  $1/\bar{v}$

$A_0, B_0, C_0, a, b, \alpha, c$  et  $\gamma$  : coefficients de l'équation qui dépendent de la nature du fluide.

Afin d'améliorer la précision et le domaine d'application, l'équation BWR a été modifiée par plusieurs chercheurs notamment par Bender (1975) et par Starling et Han (équation à 11 coefficients) (1972).

**2.6 Facteur acentrique**

Ce facteur rend compte de la non-sphéricité de la molécule et est très utilisé dans les relations thermodynamique. Pitzer a défini ce facteur en se basant sur la constatation suivante : *pour les gaz rares Ar, Kr, Xe, la pression de vapeur saturante réduite  $P_R^{sat} (= P^{sat}/P_c) = 0,1$  à  $T_R (= T/T_c) = 0,7$ . Ce sont des fluides simples monoatomiques, donc sphériques. Pour les autres gaz,  $P_R^{sat} < 0,1$  à  $T_R = 0,7$ . Le facteur acentrique  $\omega$  est donc défini par :*

$$\omega = \log_{10} \left( P_R^{sat} \right)_{\text{fluide simple } T_R=0,7} - \log_{10} \left( P_R^{sat} \right)_{T_R=0,7}$$

$$\omega = -1 - \log_{10} \left( \frac{P_R^{\text{sat}}}{T_R} \right)_{T_R=0,7}$$

$\omega = 0$  : particule sphérique

On peut également ce facteur par le formule d'Edminster :

$$\omega = 0,186 [(T_c/T_B) - 1] - 1 \ln p_c - 1$$

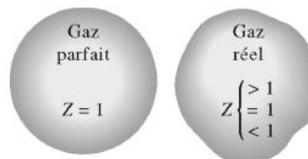
avec  $T_B$  (K) température absolue d'ébullition normale,  
 $T_c$  (K) température absolue au point critique,  
 $p_c$  (atm) pression au point critique.

Remarque : pour les hydrocarbures de masse molaire élevée,  $\omega$  croit. Ce facteur augmente aussi avec la polarité de la molécule

## 2.7 Facteur de compressibilité

Le comportement des gaz réels s'écarte du comportement du gaz parfait dans les régions de saturation et du point critique. Cet écart peut être quantifié à l'aide du facteur de compressibilité  $Z$  défini comme :

$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{\bar{v}_{\text{réel}}}{\bar{v}_{\text{parfait}}} \quad (> \text{ ou } < 1)$$



Ce facteur est déterminé dans les laboratoires PVT mais en pratique on le calcule à partir de graphes et abaques (exp : Stanting et Katz, Fig.2.11) moyennant  $T_R$  et  $P_R$  ( $T$  et  $P$  réduites, ou pseudo-réduites pour les mélanges). Il existe également des corrélations (en fonction de  $T_R$  et  $P_R$ ) pour le calcul de  $Z$ , telles que : Papay, Hall-Yrborough, Hankinson-Thomas-Phillips...etc.

Remarques :

- La variation du facteur  $Z(P_R, T_R)$  de tous les gaz est semblable (Fig. 2.11).
- $Z = 1$  si  $P \rightarrow 0$  (gaz parfait)
- Plus  $Z$  s'éloigne de 1, plus le comportement du gaz s'écarte de celui d'un gaz parfait
- Au point critique ( $P_R = 1$  et  $T_R = 1$ )  $Z$  varie entre 0,27 et 0,3.
- $Z_c$  est relié à  $\omega$  par la relation :  

$$Z_c = 0,291 - 0,08\omega \quad \text{ou encore} \quad Z_c = 1/(1,28\omega + 3,41)$$
- Pour certaines composées inorganiques, en particulier les métaux,  $Z_c$  est plus élevé et peut atteindre 0,475 pour le mercure

## 2.8 Principe des états correspondants

Van der Waals a constaté que pour des fluides simples avec des molécules sphériques (gaz rare, CH<sub>4</sub>, CO,...) le facteur de compressibilité ne dépend que des paramètres réduits  $T_R$  et  $P_R$ , tels que :

$$Z = f(T_R, P_R)$$

Ainsi, toutes substances ayant les mêmes coordonnées réduites  $(T_R, P_R)$  auront le même facteur de compressibilité  $Z$  : c'est la loi des états correspondants. Cependant, pour des molécules non sphériques (ou fortement polaire) une déviation par rapport à cette loi a été constatée, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre : le facteur acentrique  $\omega$  de Pitzer. La relation dans ce cas est donnée par<sup>5</sup> :

$$Z = Z^{(0)}(T_R, P_R) + \omega Z^{(1)}(T_R, P_R)$$

$Z^{(0)}$ ; facteur de compressibilité pour une molécule sphérique (valeur tabulée)

$Z^{(1)}$ ; déviation par rapport à la sphéricité de la molécule (valeur tabulée)

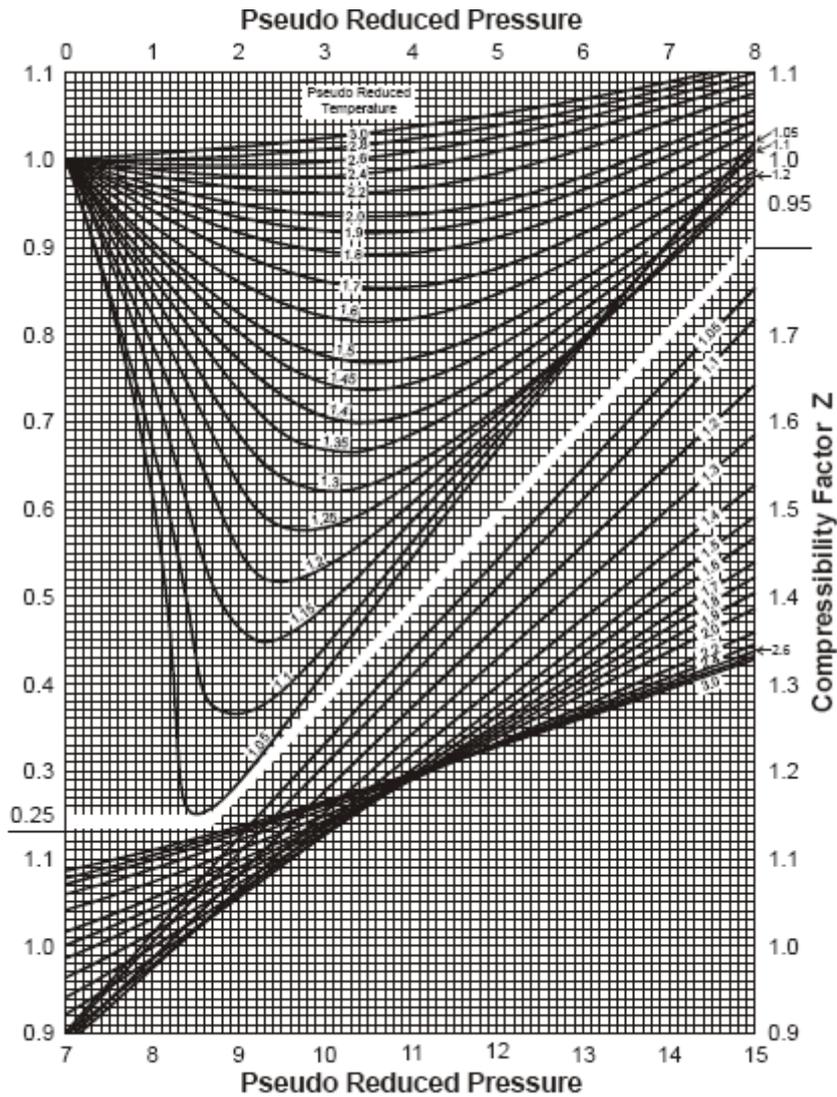


Figure 2.11 : Z-factor for natural gases (from BROWN et al., 1948)

<sup>5</sup> Cette relation peut être généralisée à d'autres fonctions ou propriétés thermodynamique ( $F$ ) d'un fluide, telle que :  $F = F^{(0)}(T_R, P_R) + \omega F^{(1)}(T_R, P_R)$

**Remarque :** la loi des états correspondants permet parallèlement d'accéder à d'autres propriétés des fluides réels. Les corrélations se présentent le plus souvent sous forme d'abaques généralisées donnant des termes correctifs (en fonction de  $T_R$  et  $P_R$ ) à apporter aux propriétés du fluide ( $U, H, S, C_p$  ..etc), considéré comme gaz parfait

## 2.9 Calcul de fonctions et propriétés thermodynamiques au moyen des EOS :

Les fonctions d'état  $\bar{u}$  (énergie interne spécifique),  $\bar{h}$  (enthalpie massique spécifique),  $\bar{f}$  (énergie libre ou fonction de Helmholtz) et  $\bar{g}$  (enthalpie libre ou fonction de Gibbs) sont respectivement définies comme suit :

$$\begin{aligned}\bar{u} &= \bar{q} + \bar{w}^6 & \bar{h} &= \bar{u} + P\bar{v} \\ \bar{f} &= \bar{u} - T\bar{s} & \bar{g} &= \bar{h} - T\bar{s}\end{aligned}$$

Sous forme différentielle on a également :

$$\begin{aligned}d\bar{s} &= d\bar{q}/T \quad (\text{définition de l'entropie molaire, réversible}) \\ d\bar{u} &= Td\bar{s} - Pd\bar{v} & d\bar{h} &= Td\bar{s} - \bar{v}dP \\ d\bar{f} &= -\bar{s}dT - Pd\bar{v} & d\bar{g} &= -\bar{s}dT + \bar{v}dP\end{aligned}$$

### • Dépendance des fonctions d'état de $T$ et $P$

Enthalpie :

$$\frac{\bar{h} - \bar{h}^*}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \bar{v} - T \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$\bar{h}^*$  désigne l'enthalpie spécifique du gaz parfait, fonction de  $T$  seulement. Elle est calculée au moyen du polynôme de Passut-Danner dont les coefficients (A-F) sont donnés en Annexe (Tableau A2) :

$$h^* = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad [\text{Btu/lb}]$$

$$\bar{h}^* = h^* \cdot M \quad (M \text{ étant la masse molaire}) \quad [\text{Btu/lbmol}]$$

Energie interne :

$$\frac{\bar{u} - \bar{u}^*}{RT} = 1 - Z + \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \bar{v} - T \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$\bar{u}^*$  désigne l'énergie interne du gaz parfait, fonction  $T$  seulement ( $= \bar{h}^* - RT$ )

Energie Gibbs :

$$\frac{\bar{g} - \bar{g}_o^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_o} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \bar{v} - \frac{RT}{P} \right] dP$$

<sup>6</sup> Le travail molaire pour un système fermé (homogène) est donné par la relation suivante :  $d\bar{w} = -P \cdot d\bar{v}$

<sup>7</sup>  $\bar{h}^* = \int \bar{C}_p^* dT$  où  $\bar{C}_p^*$  est la chaleur spécifique isobare du gaz parfait

<sup>8</sup>  $\bar{u}^* = \int \bar{C}_v^* dT$  où  $\bar{C}_v^*$  est la chaleur spécifique (molaire) isochore du gaz parfait

$\bar{g}_o^*$  désigne l'énergie de Gibbs pour un gaz parfait =  $\bar{h}^* - T\bar{s}_o^*$

Energie Helmholtz :

$$\frac{\bar{f} - \bar{f}_o^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_o} = 1 - Z + \frac{1}{RT} \int_0^P \left[ \bar{v} - \frac{RT}{P} \right] dP$$

$\bar{f}_o^*$  désigne l'énergie libre pour un gaz parfait (à  $P_o$ ) =  $\bar{u}^* - T\bar{s}_o^*$

Entropie :

$$\frac{\bar{s} - \bar{s}_o^*}{R} + \ln \frac{P}{P_o} = \frac{1}{R} \int_0^P \left[ \frac{R}{P} - \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$\bar{s}_o^{*9}$ , désigne l'entropie spécifique (molaire) du gaz parfait à la pression de référence  $P_o$  généralement égale à 1 atm. Elle est calculée par la relation suivante de Passut-Danner :

$$s_o^* = B \ln T + 2CT + 1,5DT^2 + 1,3333ET^3 + 1,25FT^4 + G, \text{ [Btu/lb } ^\circ\text{R]}$$

$$\bar{s}_o^* = s_o^* \cdot M \quad \text{[Btu/lbmol} ^\circ\text{R]}$$

Voir Tab. A2 en annexe pour les coefficients de la relation

- **Dépendance des fonctions d'état de  $T$  et  $V$**

Energie interne :

$$\frac{\bar{u} - \bar{u}^*}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{v}} - P \right] d\bar{v}$$

Enthalpie :

$$\frac{\bar{h} - \bar{h}^*}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{v}} - P \right] d\bar{v}$$

Energie Gibbs :

$$\frac{\bar{g} - \bar{g}_o^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_o} = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ \frac{RT}{\bar{v}} - P \right] d\bar{v}$$

Energie Helmholtz :

$$\frac{\bar{f} - \bar{f}_o^*}{RT} - \ln \frac{P}{P_o} = -\ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ \frac{RT}{\bar{v}} - P \right] d\bar{v}$$

Entropie :

$$\frac{\bar{s} - \bar{s}_o^*}{R} + \ln \frac{P}{P_o} = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{v}} - \frac{R}{\bar{v}} \right] d\bar{v}$$

- **D'autres fonctions et propriétés thermodynamique**

Chaleur spécifique  $C_p(T,P)$  :

---

<sup>9</sup>  $\bar{s}_o^* = \int (\bar{C}_p^*/T) dT$

$$\frac{\bar{C}_p - \bar{C}_p^*}{R} = -\frac{1}{R} \int_0^P \left( \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial T^2} \right)_P dP$$

$\bar{C}_p^*$  est la chaleur spécifique (molaire) isobare du gaz parfait donnée par la relation de Passut-Danner :

$$C_p^* = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad [\text{Btu/lb.}^\circ\text{R}]$$

$$\bar{C}_p^* = C_p^* \cdot M \quad [\text{Btu/lbmol } ^\circ\text{R}]$$

Voir Tab. A2 en annexe pour les coefficients de la relation

Chaleur spécifique  $C_v(T, V)$ :

$$\frac{\bar{C}_v - \bar{C}_v^*}{R} = \frac{1}{R} \int_{\infty}^{\bar{v}} T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_{\bar{v}} d\bar{v}$$

$\bar{C}_v^*$  est la chaleur spécifique (molaire) isochore du gaz parfait =  $\bar{C}_p^* - R$   
fugacité  $f^{10}$  :

$$f(T, P): \quad \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$f(T, V): \quad \ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[ \frac{RT}{\bar{v}} - P \right] d\bar{v}$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{\bar{h} - \bar{h}^*}{RT} - \left( \frac{\bar{s} - \bar{s}_o^*}{R} + \ln \frac{P}{P_o} \right)$$

Coefficient de Joule-Thomson :

$$\mu_{JT} = \frac{T \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P - \bar{v}}{\bar{C}_p}$$

Coefficient de dilatation isobare  $\alpha^{11}$  :

$$\alpha = \frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P$$

Coefficient de compressibilité isochore  $\beta^{12}$  :

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{v}}$$

Coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T^{13}$  :

<sup>10</sup>  $f$  désigne la fugacité (= P pour un gaz parfait) alors que le rapport  $f/P$  représente le coefficient de fugacité (=1 pour gaz parfait).

<sup>11</sup>  $\alpha$  mesure la variation de  $V$  liée à la variation de  $T$  à  $P$  constante.

<sup>12</sup>  $\beta$  mesure la variation de  $P$  en fonction  $T$  à  $V$  constant

<sup>13</sup> Pour un système incompressible (pas de variation de  $V$  avec  $P$ ), nous aurons :  $\chi_T = 0$ .

$$\chi_T = -\frac{1}{\bar{v}} \left( \frac{\partial \bar{v}}{\partial P} \right)_T$$

Ces trois coefficients sont dit des coefficients thermoélastiques .Ils sont reliés entre eux par la loi suivante :

$$\alpha = P\beta\chi_T$$

## CHAPITRE 3 :

### MELANGE DE GAZ

#### 3.1 Composition d'un mélange gazeux

Soit un mélange de  $k$  gaz dans l'état  $(P, V, T)$ . Chacun de ces gaz, repéré par un indice  $i$  dans le mélange, est présent à raison de  $n_i$  moles (Fig. 3.1).

Le nombre total de moles dans le mélange est la somme des moles de chacun des gaz qui le compose :

$$n = \sum_{i=1}^k n_i \quad (3.1)$$

De la même façon, la masse totale du mélange est la somme des masses de chacun des gaz qui le compose :

$$m = \sum_{i=1}^k m_i \quad (3.2)$$

Pour connaître la composition de ce mélange, deux grandeurs sont généralement utilisées : la fraction molaire ou la fraction massique, définie comme suit :

- **La fraction molaire** ( $y_i$ ) du gaz  $i$  dans le mélange est égale au rapport du nombre de mole  $n_i$  de ce composant sur le nombre total de mole du mélange :

$$y_i = \frac{n_i}{n} < 1 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k y_i = 1 \quad (3.3)$$

- **La fraction massique** ( $y_i'$ ) du gaz  $i$  est égale au rapport de la masse  $m_i$  de ce composant sur la masse totale du mélange :

$$y_i' = \frac{m_i}{m} < 1 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^k y_i' = 1 \quad (3.4)$$

- **Masse molaire moyenne** ( $M$ )

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i m_i}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i y_i M_i \quad (3.5)$$

avec :

$M_i$  : masse molaire du gaz  $i$ , [kg/kmol]

$M$  : masse molaire moyenne (ou apparente) du mélange [kg/kmol],

On peut établir une relation entre la fraction massique et la fraction molaire, telle que :

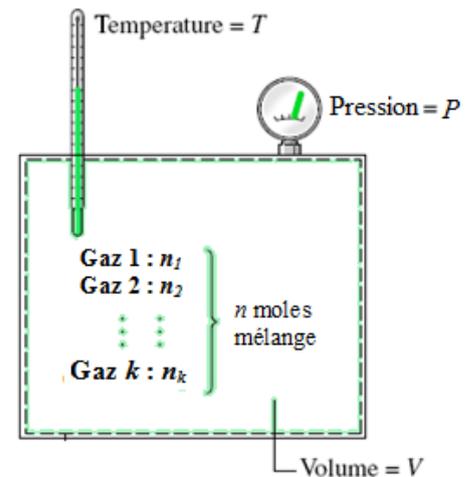


Figure 3.1 : Mélange de gaz

$$y_i' = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{nM} = \frac{n_i}{n} \frac{M_i}{M} = y_i \frac{M_i}{M} \quad (3.6)$$

### 3.2 Comportement PVT des mélanges de gaz

#### 3.2.1 Mélanges de gaz parfaits

- **Pression partielle**  $P_i$  du gaz  $i$  dans le mélange est la pression qu'exercerait ce gaz s'il était seul à occuper, à  $T$  et  $V$  du mélange (Fig. 3.2a).

Le gaz  $i$  étant parfait, on a :

$$P_i V = n_i RT$$

comme le mélange est idéal :

$$PV = nRT$$

Le rapport de ces relations donne :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = y_i P \quad (3.7)$$

on peut tout à fait vérifier que :

$$\sum_i P_i = P \quad (3.8)$$

cette relation est dite la loi de **Dalton**

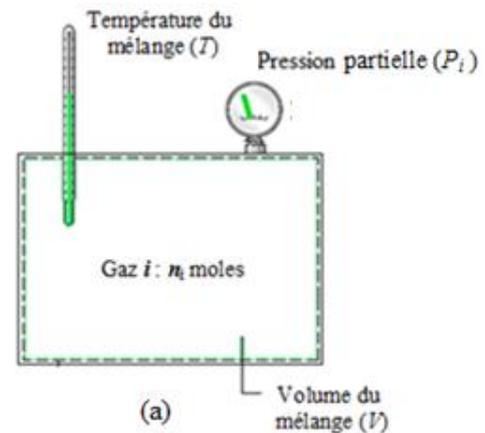


Figure 3.2 : Pression partielle d'un composant  $i$  du mélange

**Loi de Dalton** : La pression  $P$  d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants de ce mélange.

- **Le volume partiel**  $V_i$  du gaz  $i$  est le volume qu'occuperait ce gaz à la température  $T$  et pression  $P$  du mélange (Fig. 3.2b) :

Le gaz  $i$  étant parfait, on a :

$$PV_i = n_i RT$$

le mélange est idéal, donc :

$$PV = nRT$$

Le rapport de ces relations donne :

$$V_i = \frac{n_i}{n} V = y_i V \quad (3.9)$$

on peut tout à fait vérifier que :

$$\sum_i V_i = V \quad (3.10)$$

cette relation est dite la loi d'**Amagat**

**Loi d'Amagat** : Le volume  $V$  d'un mélange idéal de gaz parfaits est égal à la somme des volumes partiels des différents constituants.

Au final, on peut écrire :

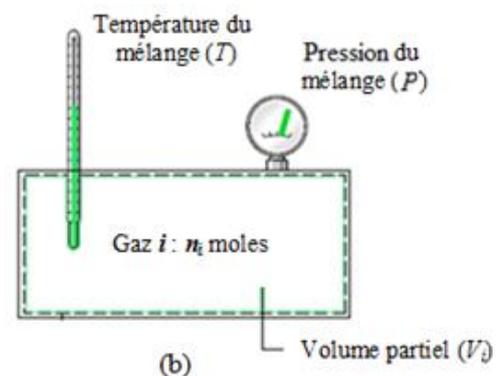


Figure 3.2 : volume partiel d'un composant  $i$  du mélange

$$\frac{P_i}{P} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad (3.11)$$

### 3.2.2 Mélanges de gaz réels

- Le comportement PVT d'un mélange de gaz réels peut être prédit à l'aide du facteur de compressibilité  $Z$ , selon la loi :

$$PV = ZnRT \quad (3.12)$$

En appliquant cette relation aux lois de Dalton et Amagat<sup>1</sup>, on retrouve la relation entre le facteur de compressibilité du mélange gazeux ( $Z$ ) et celui de chaque constituant ( $Z_i$ ) estimé à  $T$  et  $P$  du mélange :

$$Z = \sum_i y_i Z_i \quad (3.13)$$

- Ce facteur de compressibilité peut aussi être déterminé en considérant le mélange comme une substance pseudo-pur.  $Z$  du mélange est donc estimé à  $P$  et  $T$  pseudo-critiques, définies comme :

$$P_c = \sum_i y_i P_{c_i} \quad \text{et} \quad T_c = \sum_i y_i T_{c_i} \quad (3.14)$$

$P_{c_i}, T_{c_i}$  : respectivement,  $P$  et  $T$  critiques de chacun des composants du mélange

- Une autre façon de prédire le comportement PVT d'un mélange de gaz réels et qui consiste à étendre les équations d'état des corps purs (présentées précédemment au Chapitre 2) aux mélanges moyennant des *règles de mélange*<sup>2</sup>. (voir tableau pour quelques exemples)

EOS	$a$	$b$
<i>Van der Waals</i>	$\left[ \sum_{i=1}^N y_i a_i^{0.5} \right]^2$	$\sum_{i=1}^N y_i b_i$
<i>Redlich-Kwong</i>		
<i>Soave-RK</i>	$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$	
<i>Peng-Robinson</i>		

### 3.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques d'un mélange de gaz parfaits.

Rappelons que l'énergie interne  $U^*$ , l'enthalpie ( $H^*$ ) et les chaleurs spécifiques (massique ou molaire) d'un mélange de gaz parfait, dépendent uniquement de  $T$  comme pour le cas d'un gaz parfait pur (l'entropie par contre dépend de  $T$  et  $P$ )

- Fonctions d'état massiques ( $u, h, s$ )

<sup>1</sup> Les lois de Dalton et Amagat peuvent toujours être invoquées pour les mélanges de gaz réels

<sup>2</sup> Ces règles sont un simple moyen de calcul des paramètres des EOS équivalent à ceux d'un corps pur. Elles sont établies de façon plus ou moins arbitraires pour tenir compte de l'effet de la composition du mélange sur les propriétés du système étudié.

$$U^* = \sum_i U_i^* \Rightarrow m u^* = \sum_i m_i u_i^* \Rightarrow u^* = \sum_i y_i' u_i^* \quad (3.15)$$

$$H^* = \sum_i H_i^* \Rightarrow m h^* = \sum_i m_i h_i^* \Rightarrow h^* = \sum_i y_i' h_i^* \quad (3.16)$$

$$S^* = \sum_i S_i^* \Rightarrow m s^* = \sum_i m_i s_i^* \Rightarrow s^* = \sum_i y_i' s_i^* \quad (3.17)$$

$(u_i, h_i, s_i)^*$ : énergie interne, enthalpie et entropie massique du gaz parfait  $i$ .

$(u, h, s)^*$ : énergie interne, enthalpie et entropie massique du mélange gaz parfaits

- Fonctions d'état molaires  $(\bar{u}, \bar{h}, \bar{s})$

$$U^* = \sum_i U_i^* \Rightarrow n \bar{u}^* = \sum_i n_i \bar{u}_i^* \Rightarrow \bar{u}^* = \sum_i y_i \bar{u}_i^* \quad (3.18)$$

$$H^* = \sum_i H_i^* \Rightarrow n \bar{h}^* = \sum_i n_i \bar{h}_i^* \Rightarrow \bar{h}^* = \sum_i y_i \bar{h}_i^* \quad (3.19)$$

$$S^* = \sum_i S_i^* \Rightarrow n \bar{s}^* = \sum_i n_i \bar{s}_i^* \Rightarrow \bar{s}^* = \sum_i y_i \bar{s}_i^* \quad (3.20)$$

$(\bar{u}_i, \bar{h}_i, \bar{s}_i)$ : énergie interne, enthalpie et entropie molaires du gaz parfait  $i$ .

$(\bar{u}, \bar{h}, \bar{s})$ : énergie interne, enthalpie et entropie molaires du mélange de gaz parfaits

- Chaleur spécifique massique<sup>3</sup> et molaire à P constante  $(c_p, \bar{c}_p)$

$$H^* = \sum_i H_i^* \Rightarrow \frac{dH^*}{dT} = \sum_i \frac{dH_i^*}{dT} \Rightarrow \begin{cases} m c_p^* = \sum_i m_i c_{p_i}^* \Rightarrow c_p^* = \sum_i y_i' c_{p_i}^* \\ n \bar{c}_p^* = \sum_i n_i \bar{c}_{p_i}^* \Rightarrow \bar{c}_p^* = \sum_i y_i \bar{c}_{p_i}^* \end{cases} \quad (3.21)$$

- Chaleur spécifique massique ou molaire à V constant  $(c_v, \bar{c}_v)$

$$U^* = \sum_i U_i^* \Rightarrow \frac{dU^*}{dT} = \sum_i \frac{dU_i^*}{dT} \Rightarrow \begin{cases} m c_v^* = \sum_i m_i c_{v_i}^* \Rightarrow c_v^* = \sum_i y_i' c_{v_i}^* \\ n \bar{c}_v^* = \sum_i n_i \bar{c}_{v_i}^* \Rightarrow \bar{c}_v^* = \sum_i y_i \bar{c}_{v_i}^* \end{cases} \quad (3.22)$$

- Constante adiabatique  $\gamma$

<sup>3</sup> Rappelons que par définition  $c_p = (\partial h / \partial T)_{p,v}$  etc  $c_v = (\partial u / \partial T)_{p,T}$  sachant que pour un gaz parfait,  $h$  et  $u$  ne sont fonction que de T, alors  $\partial \equiv d$  et on écrit simplement que  $c_p = (dh/dT)_{p,v}$  etc  $c_v = (du/dT)_{p,T}$ . idem pour  $\bar{c}_p$  et  $\bar{c}_v$

La constante adiabatique du mélange est donnée par le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constants (ceci étant une définition, donc valable même pour les gaz réels), calculées ci-dessus :

$$\gamma = \frac{\bar{c}_P^*}{\bar{c}_V^*} = \frac{c_P^*}{c_V^*} \quad (3.23)$$

ou encore à partir de la relation suivante (déjà établie) :

$$\begin{aligned} \bar{c}_V^* &= \sum_i y_i \bar{c}_{V_i}^* \Rightarrow \frac{R}{\gamma^* - 1} = \sum_i y_i \left( \frac{R}{\gamma_i^* - 1} \right) \Rightarrow \\ \gamma^* &= \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{\gamma_i^* - 1}} + 1 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Notons que toutes ces relations sont exactes dans le cas de gaz parfaits et approximatives pour les gaz réels. On peut même les appliquer aux liquides et aux solides formant une solution parfaite (dans laquelle l'effet des molécules dissemblables les unes sur les autres est négligeable)

### 3.4 Calcul des grandeurs thermodynamiques d'un mélange de gaz réels.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques d'un mélange de gaz réels (à  $T$  et  $P$  données) se fait moyennant les grandeurs résiduelles (écart entre une grandeur thermodynamique d'un gaz réel et la même grandeur thermodynamique d'un mélange de gaz parfait aux mêmes  $P$ ,  $T$  et composition : voici l'expression de ces grandeurs résiduelles lorsqu'on utilise par exemple l'équation de *Peng-Robinson* et *SRK*.

Peng-Robinson Equation of State:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{h} - \bar{h}^*}{RT} &= Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left[ a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left( \frac{\bar{v} + (2^{0.5} + 1)b}{\bar{v} + (2^{0.5} - 1)b} \right) \\ \frac{\bar{s} - \bar{s}_o^*}{R} &= \ln(Z - B) - \ln \frac{P}{P^o} - \frac{A}{2^{1.5} bRT} \left[ \frac{T da}{a dt} \right] \ln \left( \frac{\bar{v} + (2^{0.5} + 1)b}{\bar{v} + (2^{0.5} - 1)b} \right) \end{aligned}$$

SRK Equation of State:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{h} - \bar{h}^*}{RT} &= Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[ a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left( 1 + \frac{b}{\bar{v}} \right) \\ \frac{\bar{s} - \bar{s}_o^*}{R} &= \ln(Z - b) - \ln \frac{P}{P^o} + \frac{A}{B} \left[ \frac{T da}{a dt} \right] \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \end{aligned}$$

where:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

Si on est intéressé par la variation de ces grandeurs thermodynamique, entre deux états 1-2, on peut utiliser la loi des états correspondant en considérant le mélange comme une substance pseudo-pure (Méthode de Kay) à  $T$  et  $P$  du mélange :

$$\Delta \bar{s}_{1,2} = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{G.réel} = (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*)_{G.P} - R(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad (3.26)$$

$$\text{avec : } (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*)_{G.P} = \bar{c}_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \quad (3.26^*)$$

$$\Delta \bar{h}_{1,2} = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{G.réel} = (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)_{G.P} - RT_C(Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad (3.27)$$

$$\text{avec : } (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)_{G.P} = \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.27^*)$$

les relations (3.26\*) et (3.27\*) permettent de calculer la variation de s et h d'un mélange de gaz parfaits entre deux états thermodynamique, et où  $\bar{c}_p$  se calcule par (3.21).

$$\Delta \bar{u}_{1,2} = (\bar{u}_2 - \bar{u}_1)_{G.réel} = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{G.réel} - R(Z_2 T_2 - Z_1 T_1) \quad (3.28)^4$$

$$\Delta \bar{g}_{1,2} = (\bar{g}_2 - \bar{g}_1)_{G.réel} = \Delta \bar{h}_{1,2} - T \Delta \bar{s}_{1,2} \quad (3.29)$$

$Z_h, Z_s$  : facteurs d'écart enthalpique et entropique, obtenus graphiquement (voir Fig. ci-dessous) (ou tabulés)

$Z_1, Z_2$  : facteurs de compressibilité à l'état (1) et (2)

**Application :**

Calculer la variation de l'enthalpie molaire de l'air (79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>) refroidi de 220K à 160K à 10MPa. On donne : O<sub>2</sub> ( $T_C = 154,8K, P_C = 5,08 MPa$ ) , N<sub>2</sub> ( $T_C = 126,2K, P_C = 3,39 MPa$ ) . Note : dans les graphes ci-dessous,  $R_u$  désigne la constante universelle des gaz parfaits (8,314 kJ/kmol.K) et  $R = R_u/M$ .

**Solution :**

$$\Delta \bar{h}_{1,2} = (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)_{G.P} - RT_C (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad (3.27)$$

**Etape 1 :** calcul des propriétés pseudo-critiques et pseudo-réduites (nécessaire pour la lecture des graphes) :

						initial		final	
	y <sub>i</sub>	P <sub>ci</sub> (MPa)	T <sub>ci</sub> (K)	P <sub>pc</sub>	T <sub>pc</sub>	P <sub>pr</sub>	T <sub>pr</sub>	P <sub>pr</sub>	T <sub>pr</sub>
O <sub>2</sub>	0,21	5,08	154,8	1,07	32,51	2,67	1,66	2,67	1,21
N <sub>2</sub>	0,79	3,39	126,2	2,68	99,70				
Σ	1			3,75	132,21				

**Etape 2 :** détermination en fonction de T<sub>pr</sub> et P<sub>pr</sub> des facteurs de correction  $Z_{h_2}, Z_{h_1}$  à partir du graphe ci-dessous :  $Z_{h_1} \approx 1$  et  $Z_{h_2} \approx 2,6$

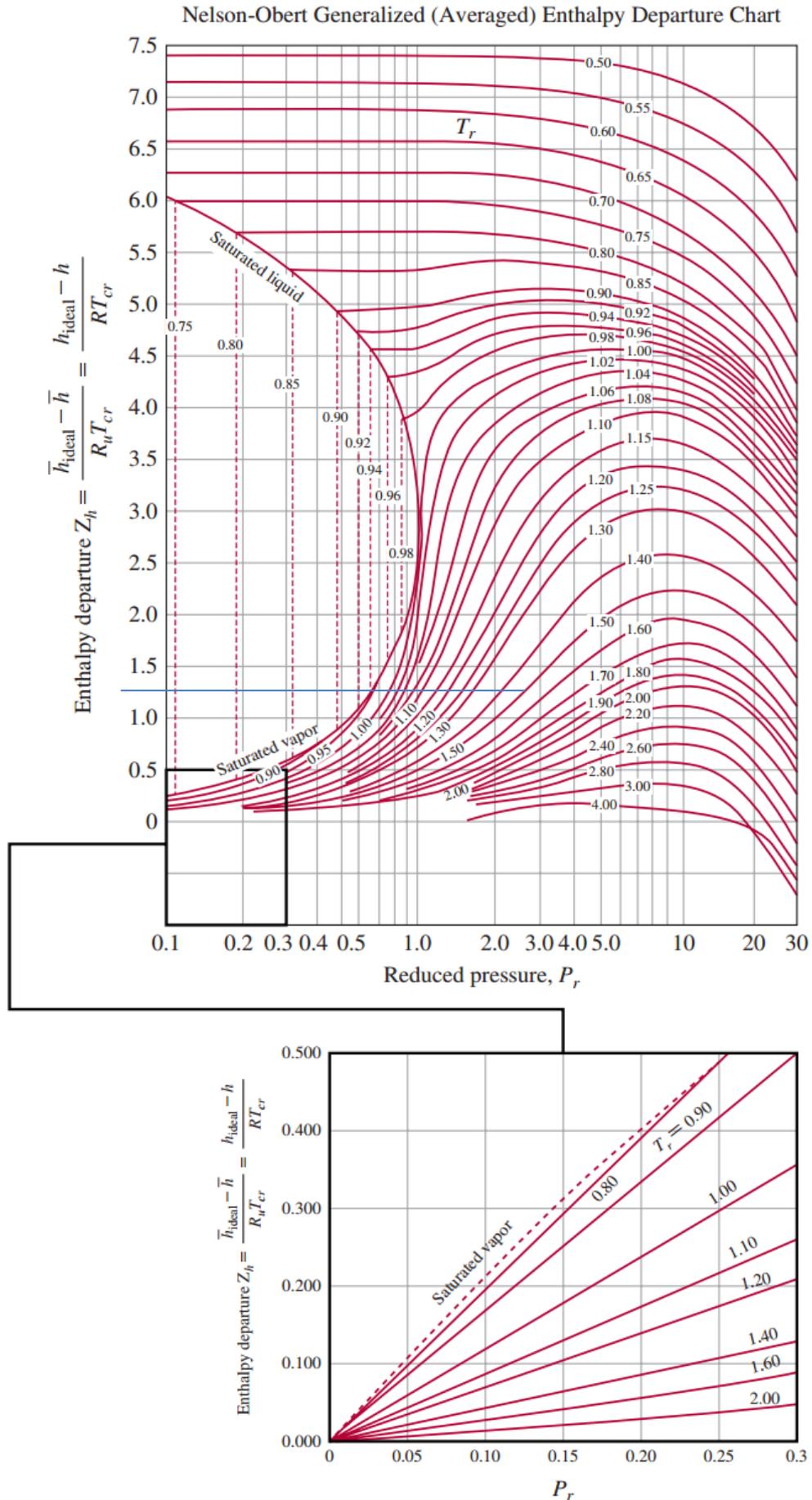
**Etape 3 :** calcul de la variation de l'enthalpie du mélange de gaz parfaits à partir des enthalpies de l'O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> supposés parfaits (ces valeurs sont tabulées à T et P données). On peut également procéder autrement en calculant le  $\bar{c}_p$  du mélange de gaz parfaits.

	y <sub>i</sub>	$\bar{h}_{1,i}^*$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_1^*$	$\bar{h}_{2,i}^*$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_2^*$	$(\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)_{G.P}$
O <sub>2</sub>	0,21	6404	6394	4657	4650	-1744
N <sub>2</sub>	0,79	6391		4648		
Σ	1					

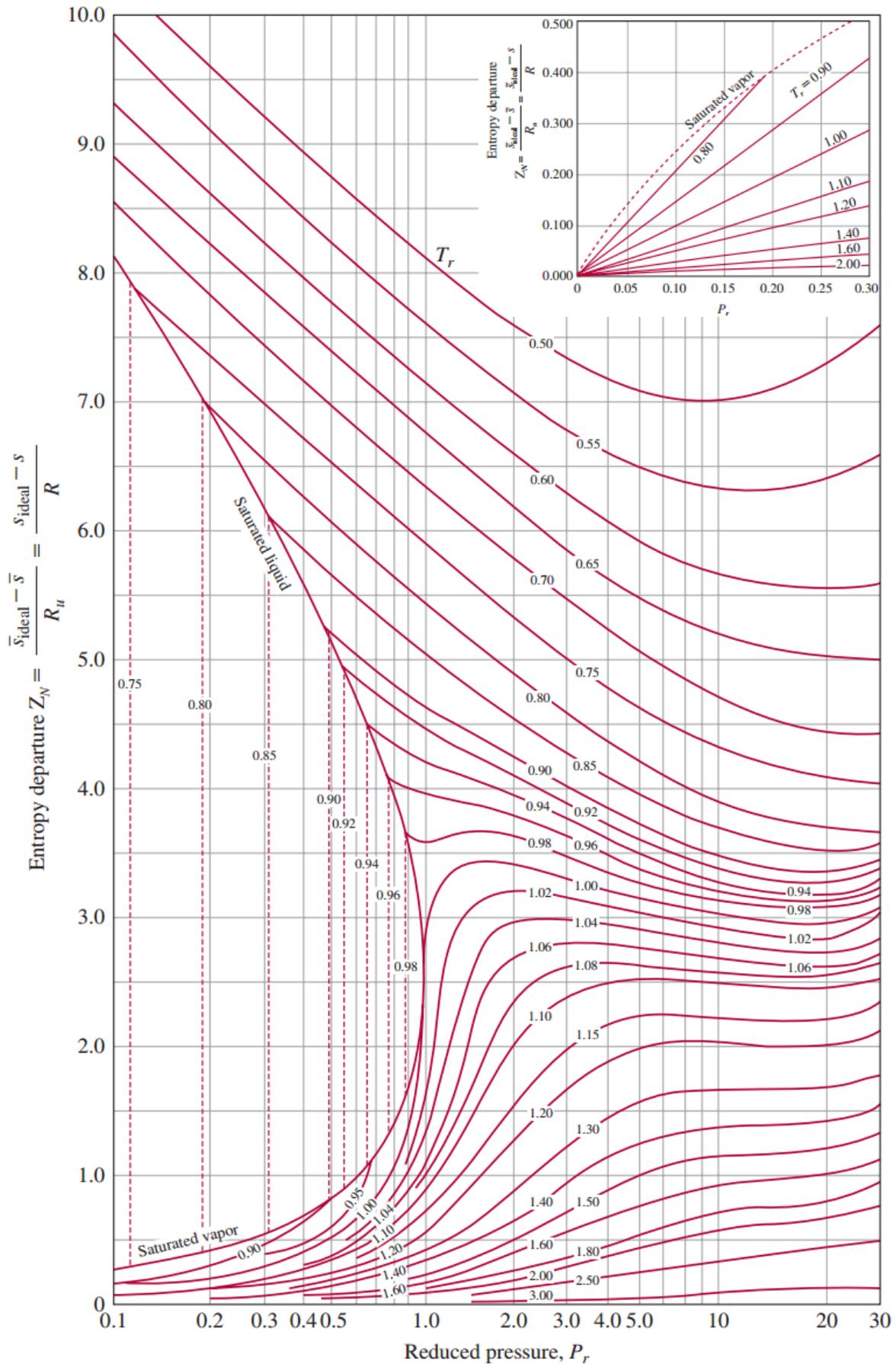
**Etape 4 :** calcul de  $\Delta \bar{h}_{1,2}$

$$\Delta \bar{h}_{1,2} = -1744 - (8,314)(132,21)(2,6 - 1) = -3503 \text{ kJ/kmol}$$

<sup>4</sup> Pour avoir cette relation on a utilisé la définition de l'enthalpie :  $\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} = \bar{u} + ZRT$



Nelson-Obert Generalized (Averaged) Entropy Departure Chart



## CHAPITRE 4

### DIAGRAMMES DE PHASES DES MELANGES

#### 4.1 Règles de phases

La variance  $v$  d'un système thermodynamique est le nombre minimal de paramètres intensifs que l'on doit connaître si l'on veut pouvoir déterminer tous les autres paramètres intensifs de ce système :

$$v = 2 + N_c - N_\varphi \quad (4.1)$$

$N_c, N_\varphi$  : désignent, respectivement, le nombre de composant et de phase dans le système

- corps pur ( $N_c = 1$ ) :
  - monophasique ( $N_\varphi = 1$ )  $\Rightarrow v = 2 : (T, P)$
  - diphasique ( $N_\varphi = 2$ )  $\Rightarrow v = 1 : T \text{ ou } P$  (car elles sont liées)
  - triphasique ( $N_\varphi = 3$ )  $\Rightarrow v = 0$  : c'est le point triple (unique)
- mélange binaire ( $N_c = 2$ ) :
  - monophasique ( $N_\varphi = 1$ )  $\Rightarrow v = 3 : (T, P) \text{ ou } (T, \text{composition})$
  - diphasique ( $N_\varphi = 2$ )  $\Rightarrow v = 2 : (T, P), (T, \text{composition})$

#### 4.2 Diagramme de phase (P-v) d'un mélange

La représentation de la compression isotherme d'un mélange (binaire) dans le diagramme (P-v) montre que le changement de phase [D-B] se fait à  $P \neq \text{Cste}$  (Fig. 4.1). La raison est la suivante : dans un mélange les différents composants ont des comportements différents et lorsqu'on procède au changement de phase (condensation pour ce cas d'exemple), certains d'entre eux préfèrent être dans la phase liquide (composant moins volatil ou lourd) alors que d'autres préfèrent rester dans la phase vapeur (composant plus volatil ou léger). Donc, pour forcer les composants les plus volatils à passer dans la phase liquide on doit augmenter la pression.

##### Remarques :

- La pression au point de bulle (B) est différente de celle du point de rosé (D)
- Dans la région diphasique (en allant de D vers B), la composition de la phase liquide et vapeur change mais la composition totale reste la même.
- Au point (D) la composition de la vapeur saturée est égale à la composition totale du mélange. Il en est de même pour le point (B)

- Le point critique n'est plus le maximum de la courbe de saturation dans le diagramme (P-v)

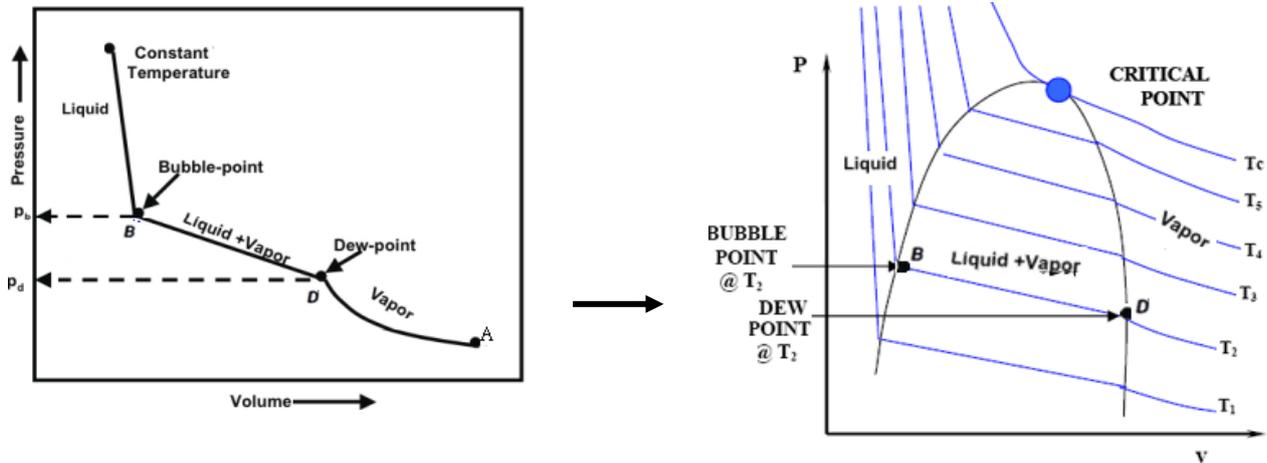


Figure 4.1 : Diagramme de phase (P-T) pour un mélange

### 4.3 Diagramme de phase (P-T) d'un mélange

Dans le cas d'un mélange, le diagramme de phase dans le plan (P-T) n'est plus une ligne mais une enveloppe dont le point critique n'est plus un maximum (Fig. 4.2):

- pour un mélange à plusieurs composants, les deux phases L-V peuvent coexister à des  $P > P_{cr}$  ou  $T > T_{cr}$  (contrairement à un corps pur)

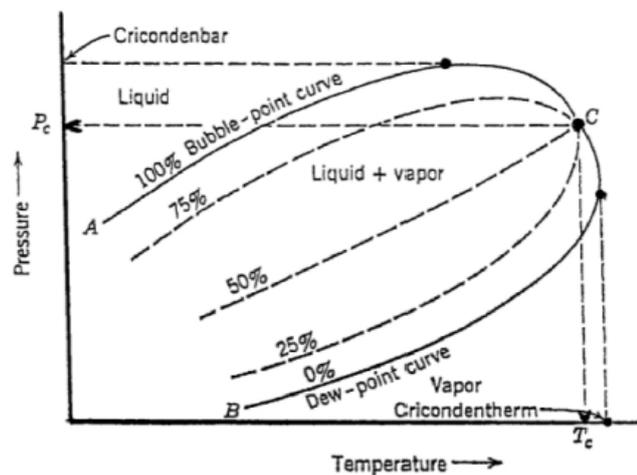
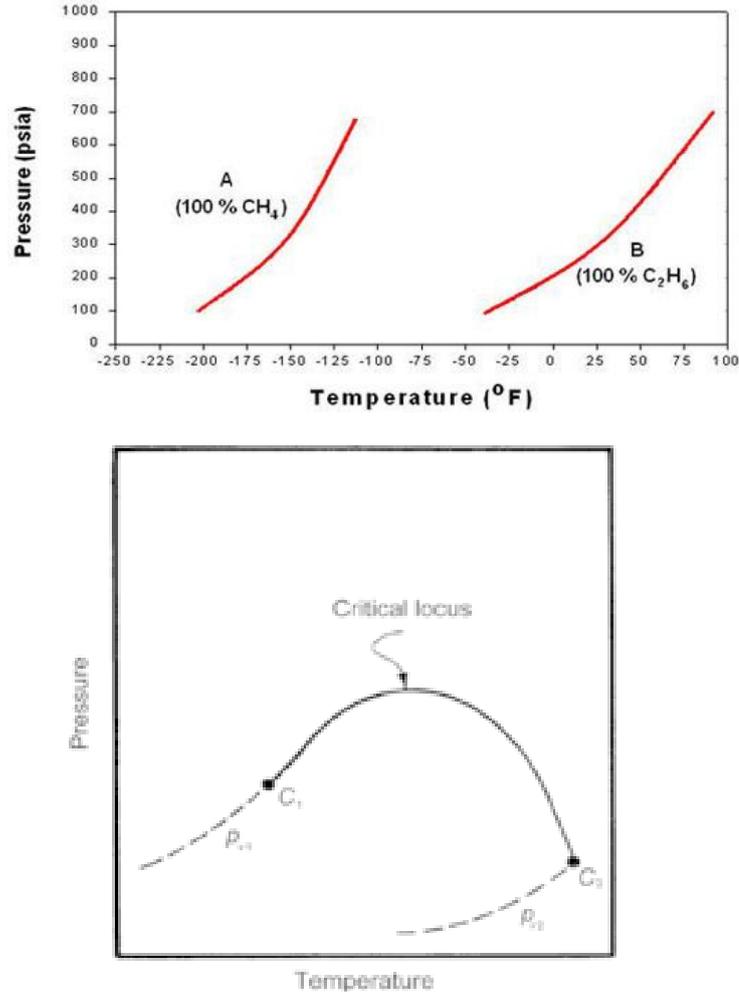


Figure 4.2 : Diagramme de phase (P-T) pour un mélange

#### ▪ Effet de la composition et la nature des composants sur les enveloppes de phases

Considérons deux corps purs A et B (A étant plus volatil que B) dont les courbes de saturation respectifs sont présentées ci-dessous (Fig.4.3).



**Figure 4.3** : Diagramme ( $P$ - $T$ ) pour deux corps purs  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$

Notons que la position de chacune des courbes dans ce diagramme dépend de la volatilité de l'espèce chimique considérée : pour A (volatil) la courbe se situe plus à gauche vers le haut ( $T^{sat}$  plus basse et  $P^{sat}$  plus élevée). Pour B (moins volatil) la courbe se situe plus à droite vers le bas ( $T^{sat}$  plus élevée et  $P^{sat}$  plus basse).

Le mélange A- B possède une nouvelle enveloppe de phase qui se situe (selon la composition du mélange) entre les courbes de saturation de A (Ethane) et B (N-Heptane) purs (Fig. 4.4) :

- chaque enveloppe de phase correspond à une composition donnée du mélange A-B.
- lorsque l'un des composants est dominant, les enveloppes de phase deviennent relativement étroites. Elles s'élargissent lorsque les composants sont dans des proportions égales dans le mélange.
- la température critique du mélange binaire est limitée par les  $T_c$  des composants purs. Ceci n'est pas valable pour les pressions.
- plus les composants sont différents plus la courbe qui lie les points critiques des enveloppes de phase est concave. Plus ils sont de même complexité moléculaire, plus cette courbe est aplatis vers le bas (voir Fig. 4.4)

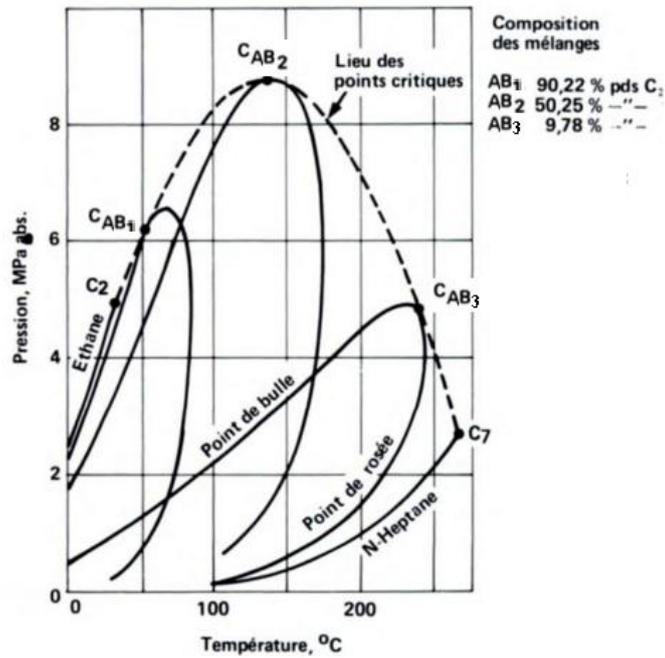


Figure 4.4 : Effet de la composition sur les enveloppes de phases d'un mélange binaire

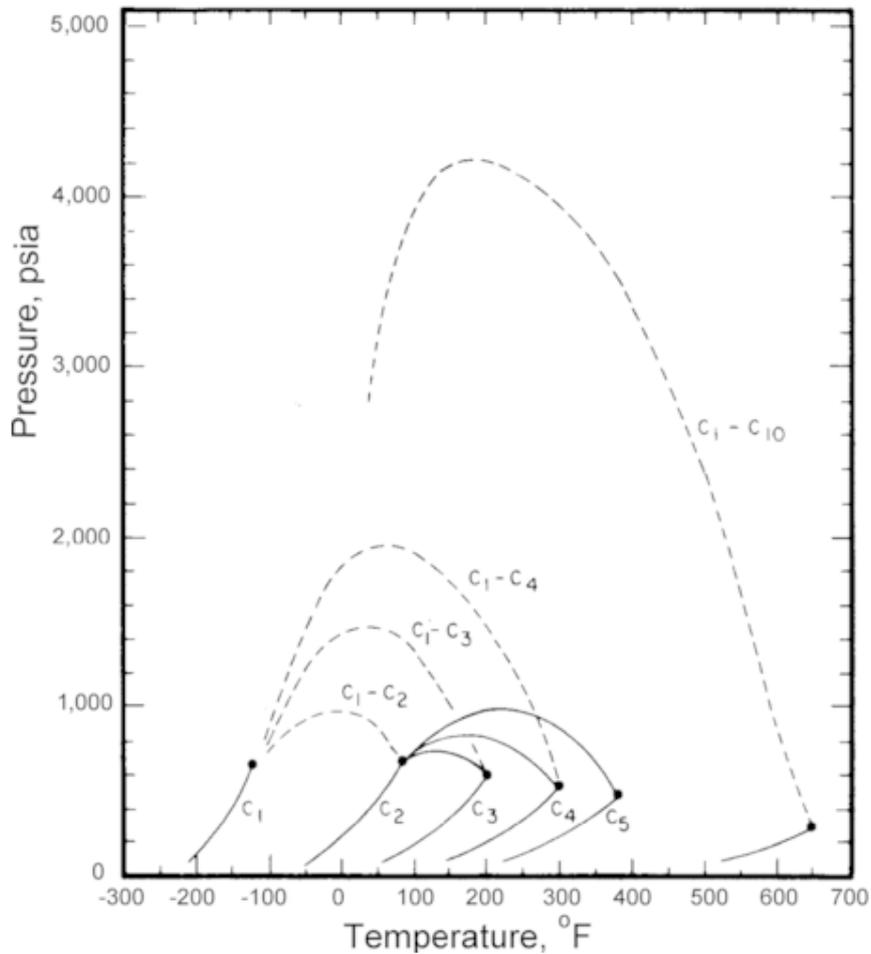


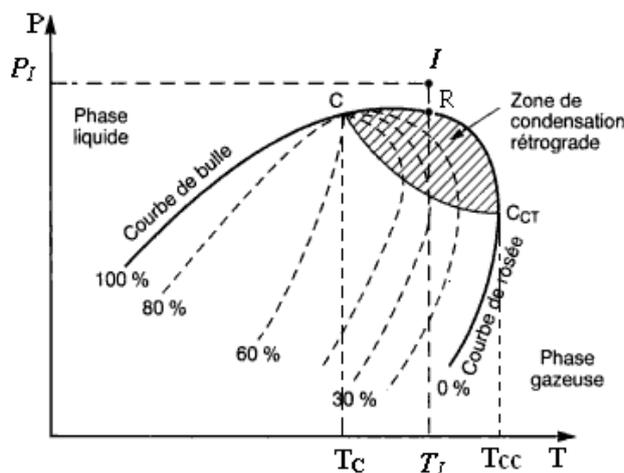
Figure 4.5 : Effet de la nature des composants sur les enveloppes de phases

d'un mélange binaire

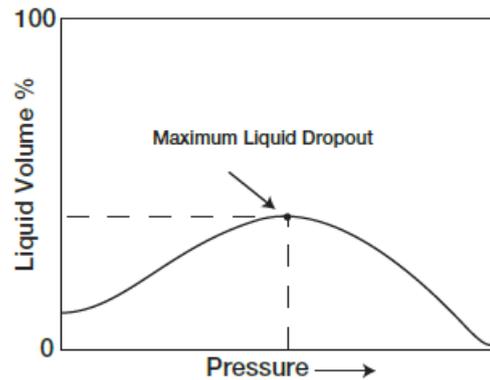
▪ **Phénomènes rétrogrades**

Soit l'enveloppe de phase (Fig 4.6a) d'un mélange d'hydrocarbures. Si on considère la chute de pression de ce mélange (gazeux) initialement au point *I*, on remarque l'apparition de la première goutte de liquide au point *R* (début de condensation : point de rosée). A mesure que *P* chute, il y a formation de liquide (condensation partiellement) jusqu'à atteindre une valeur maximale de 30% (pour cette exemple) : *la condensation des gaz par dépression isotherme* s'appelle condensation rétrograde (zone hachurée, Fig.4.6a). Au-delà de cette valeur maximale (30%), qui marque la fin de la condensation rétrograde, l'abaissement de *P* conduit alors à une vaporisation progressive de la fraction liquide jusqu'au moment où la courbe de rosée est à nouveau traversée et où le mélange redevient entièrement gazeux : *on a donc deux points de rosée pour une même T*.

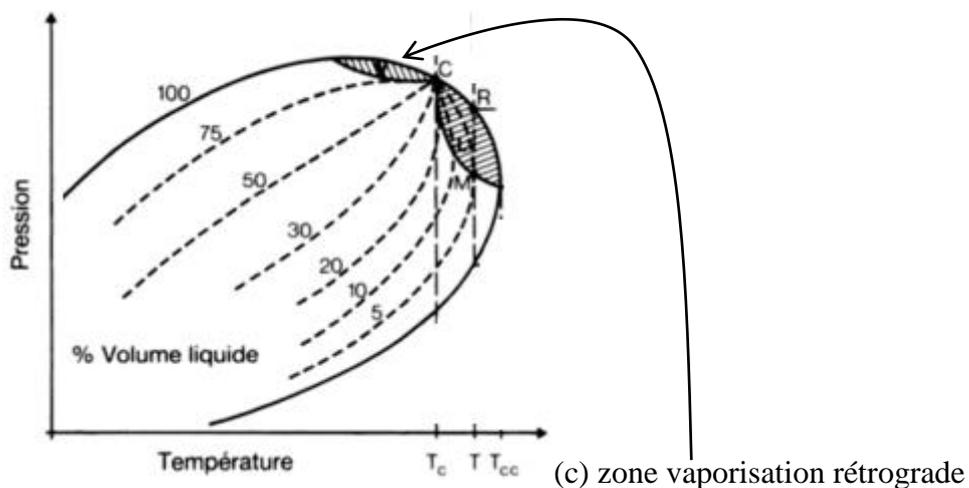
Cette condensation rétrograde ne se produit que si  $T_c < T < T_{cc}$  . Un phénomène analogue peut aussi se produire pour  $P_c < P < P_{cc}$  : la vaporisation rétrograde (zone hachurée gauche dans Fig.4.6c). *Dans ce cas il y a deux points de bulle pour une même pression*



(a) zone condensation rétrograde



(b) variation du liquide

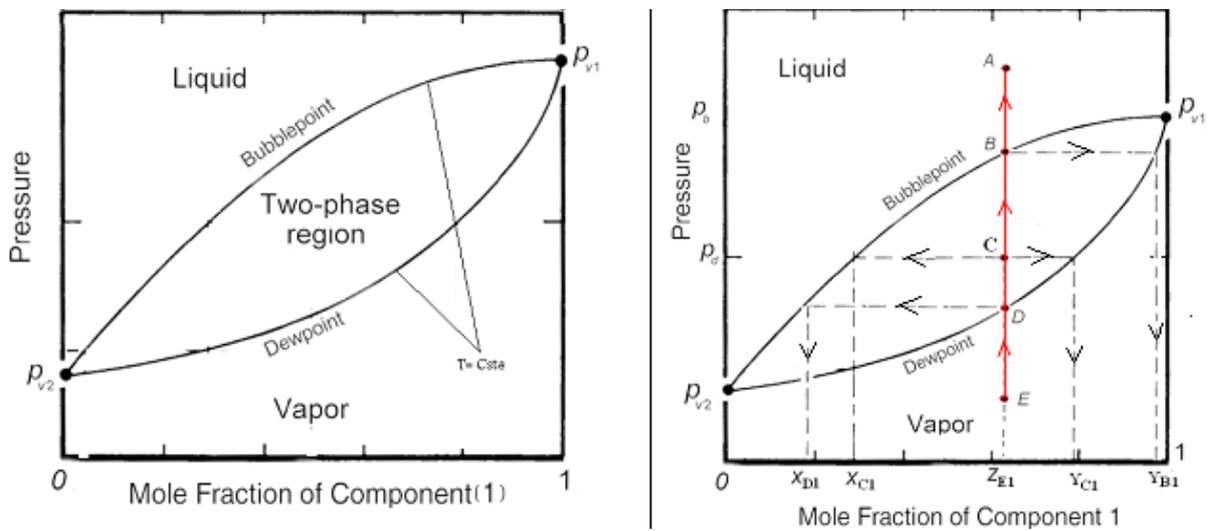


(c) zone vaporisation rétrograde

**Figure 4.6** : Diagramme de phase d'un gaz condensat

**4.4 Diagramme de phase (P-x-y) d'un système binaire**

La figure 4.7 représente le diagramme (P-x-y) pour un système binaire (1) + (2) à T=Cste. La forme lentille (ou fuseau) de ces diagrammes est assez spécifique aux mélanges binaires. La courbe supérieure du fuseau est la courbe du point de bulle, l'autre (inférieure) est la courbe du point de rosée. Notons que les points extrêmes représentent les points d'ébullition des composants purs (1) et (2) [(1) étant le plus volatil]. Rappelons que "x" désigne la composition de la phase liquide, "y" celle de la phase vapeur et "z" la composition globale du mélange.



**Figure 4.7 :** Diagramme (P-x-y) d'un mélange binaire

Dans la zone d'équilibre (L-V) (point C, Fig.4.7), le taux (ou fraction) de vapeur ( $\alpha_v$ ) et de liquide ( $\alpha_l$ ) dans le mélange sont calculés par la loi des segments inverses :

$$\alpha_v = \frac{z_{c1} - x_{c1}}{y_{c1} - x_{c1}} \quad \text{et} \quad \alpha_l = \frac{y_{c1} - z_{c1}}{y_{c1} - x_{c1}} \quad (4.2)$$

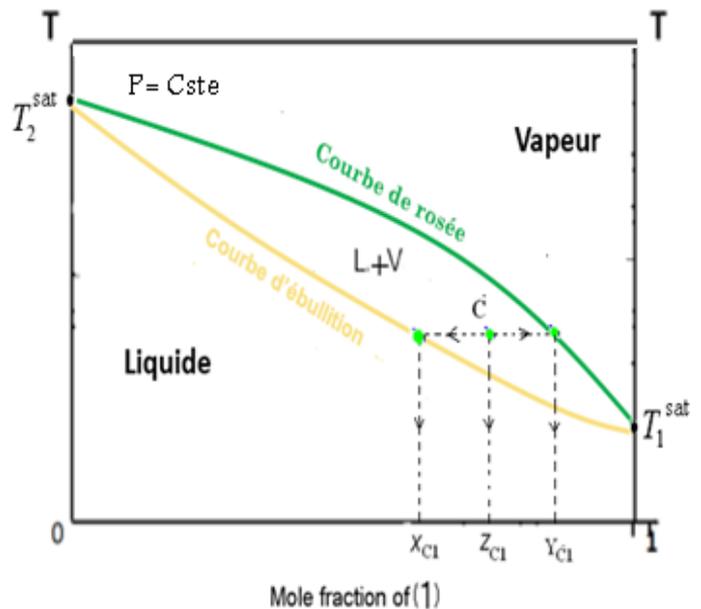
Les différentes lectures du diagramme de phase (P-x-y, Fig.4.7) sont présentés sur le tableau suivant :

	Etat	Composition globale %		Fraction vapeur ( $\alpha_v$ )%	Fraction liquide ( $\alpha_l$ )%	Composition %					
		(1)	(2)			Phase vapeur		Phase liquide			
		(1)	(2)			(1)	(2)	(1)	(2)		
E	vapeur surchauffée	$z_{E1}$	$z_{E2} = (100 - z_{E1})$								
D	vapeur saturée	$z_{D1} = z_{E1}$	$z_{D2} = (100 - z_{D1})$	100	0 (une goutte liquide)	$y_{D1} = z_{D1}$	$y_{D2} = (100 - y_{D1})$	$x_{D1}$	$x_{D2} = (100 - x_{D1})$		
C	vapeur humide	$z_{C1} = z_{E1}$	$z_{C2} = (100 - z_{C1})$	$\frac{z_{C1} - x_{C1}}{y_{C1} - x_{C1}}$	$\frac{y_{C1} - z_{C1}}{y_{C1} - x_{C1}}$	$y_{C1}$	$y_{C2} = (100 - y_{C1})$	$x_{C1}$	$x_{C2} = (100 - x_{C1})$		
B	liquide saturé	$z_{B1} = z_{E1}$	$z_{B2} = (100 - z_{B1})$	0 (une bulle vapeur)	100	$y_{B1}$	$y_{B2} = (100 - y_{B1})$	$x_{B1} = z_{B1}$	$x_{B2} = (100 - x_{B1})$		
A	liquide sous refroidi	$z_{A1} = z_{E1}$	$z_{A2} = (100 - z_{A1})$								

**4.5 Diagramme de phase (T-x-y) d'un système binaire**

Dans le diagramme (T-x-y, Fig.4.8) tous les points sont à la même pression. La courbe inférieure est la courbe du point de bulle, celle supérieure correspond au point de rosée. On retrouve toujours la phase liquide à gauche et la phase vapeur à droite de la lentille. Les extrémités de ce graphe (lentille) correspondent aux températures de saturation des corps purs (1) et (2).

La lecture de ce diagramme se fait de la même façon que celle du diagramme (P-x-y)



**Figure 4.8 :** Diagramme (T-x-y) d'un mélange binaire

Le figure ci-dessous présente à la fois quelques diagrammes de phases (a) d'un corps et (b) d'un mélange de composants

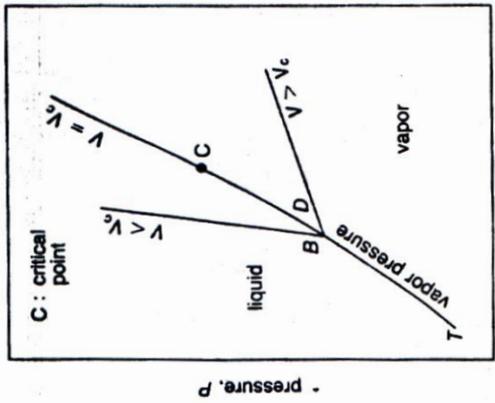


Figure 4.1A.  $P$  vs.  $V$  plot for pure fluids.

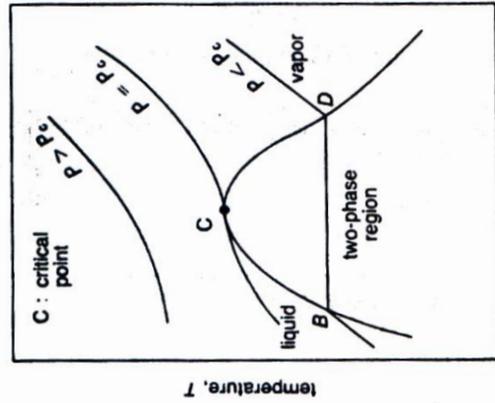


Figure 4.1B.  $T$  vs.  $V$  plot for pure fluids.

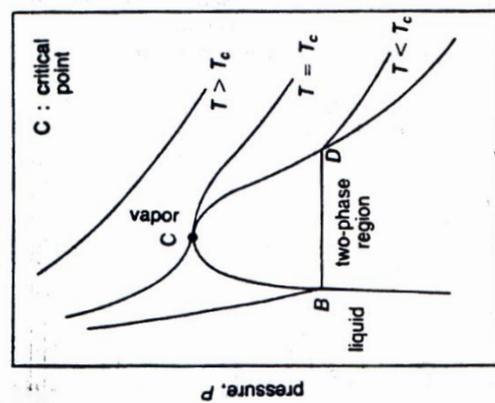


Figure 4.1C.  $P$  vs.  $T$  plot for pure fluids.

(a)

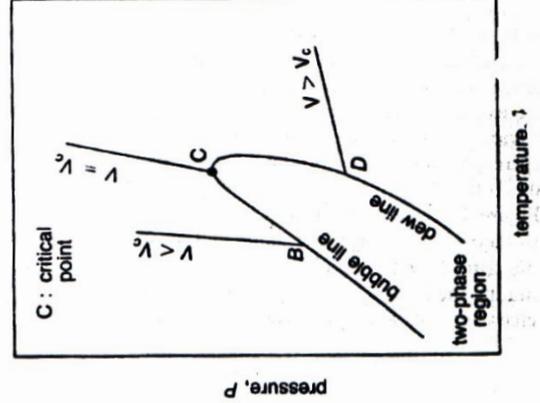


Figure 4.2A.  $P$  vs.  $V$  plot for mixture fluids.

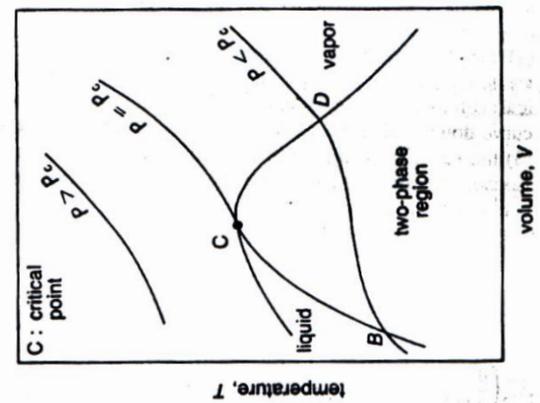


Figure 4.2B.  $T$  vs.  $V$  plot for mixture fluids.

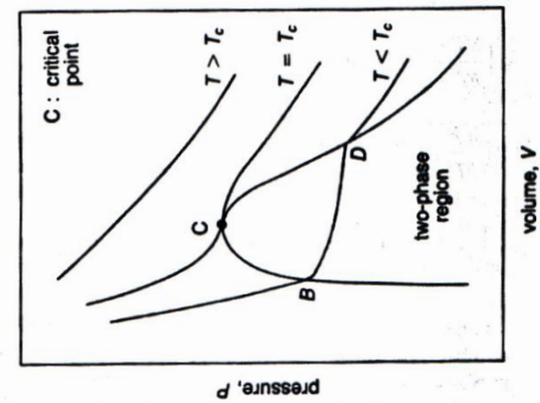


Figure 4.2C.  $P$  vs.  $T$  plot for mixture fluids.

(b)

## CHAPITRE 5

### THERMODYNAMIQUE DES MELANGES HYDROCARBURES

#### 5.1 Grandeur molaire et grandeur molaire partielle

- Une **grandeur molaire** ( $\bar{b}$ ) d'un corps pur ou d'un mélange est le rapport de la grandeur extensive totale ( $B$ ) au nombre de moles total ( $n$ ) du corps pur ou du mélange :

$$\bar{b} = \frac{B}{n} \quad \text{ou encore} \quad \bar{b} = \left( \frac{\partial B}{\partial n} \right)_{T,P} \quad (5.1)$$

- Une **grandeur molaire partielle**  $\bar{b}_i$  (d'un corps  $i$  dans un mélange) est la contribution (par mole) apportée par un corps à une grandeur globale d'un mélange. On écrit :

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5.2)$$

selon le théorème d'Euler : 
$$B = \sum_i n_i \cdot \bar{b}_i$$

Si on divise cette relation par le nombre de mole total ( $n$ ) du mélange, on obtient une relation entre la grandeur molaire et grandeur molaire partielle, telle que :

$$\frac{B}{n} = \bar{b} = \sum_i y_i \cdot \bar{b}_i \quad (\text{où } y_i = n/n_i) \quad (5.3)$$

#### Remarque :

- une grandeur molaire partielle est une grandeur intensive qui dépend en général de la composition du système
- les grandeurs molaires partielles se confondent avec les grandeurs molaires, lorsque le corps est pur

Le volume molaire partiel est la grandeur molaire partielle la plus facile à se représenter : il s'agit de la contribution de chaque constituant au volume total d'un mélange. Mais **Attention !!** Un mol d'une substance a un volume caractéristique lorsqu'elle est pure, mais sa contribution au volume total d'un mélange peut être différente car les molécules ne se rapprochent pas de la même façon dans les corps purs et dans les mélanges.

#### 5.2 Potentiel thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique, toute fonction thermodynamique permettant de déterminer l'évolution d'un système libéré de ses contraintes extérieures ou intérieures et vérifiant les propriétés suivantes :

- un potentiel thermodynamique **décroit** lors de l'évolution **spontanée** du système
- il possède une valeur minimale lorsque le système est à l'**équilibre** thermodynamique

### 5.3 Enthalpie libre

L'enthalpie libre  $G$  ou énergie de Gibbs est une fonction d'état qui représente le potentiel thermodynamique d'un système évoluant à  $T$ ,  $P$  et  $n$  constants. Elle atteint un minimum quand le système est à l'équilibre.  $G$  est donné par la relation :

$$G = H - TS \quad (5.4)$$

Le système tend spontanément vers l'état final qui minimise l'enthalpie libre :

- condition d'évolution :  $dG < 0$
- condition d'équilibre :  $dG = 0$

Les variations de l'enthalpie libre  $G$  d'un système par rapport à  $T$  et  $P$  sont données par les relations suivantes (Fig.5.2) :

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

- comme  $S > 0 \Rightarrow G$  décroît toujours avec l'augmentation de  $T$  (Fig.5.1a). Cette tendance (décroissance) est plus importante avec les gaz qu'avec les liquides et avec les liquides qu'avec les solides (car  $S_{\text{gaz}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{sol}}$ )
- $V > 0 \Rightarrow G$  augmente toujours avec  $P$  (Fig.5.1b). Néanmoins,  $G$  reste peu sensible à la pression dans le cas des liquides et solides (leurs volumes changent très peu avec  $P$  : ils sont incompressibles)

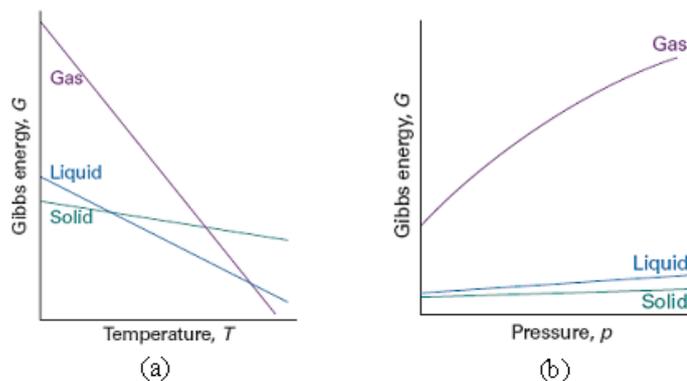
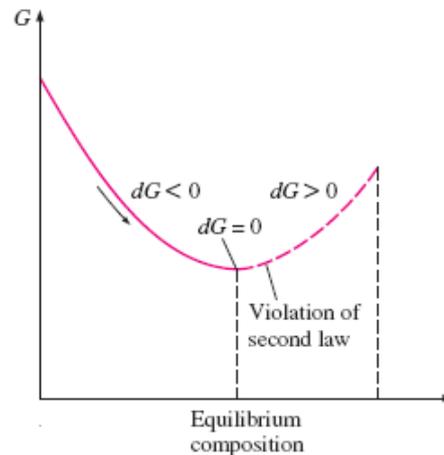


Figure 5.1 : Variation de  $G$  d'un système en fonction de  $T$  et  $P$

Dans le cas de mélange la différentielle de  $G$  s'écrit :

$$dG(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.5)$$

Selon le quadrilatère thermodynamique Fig.5.2 (astuce de mémorisation):

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.6a)$$

On note  $(\partial G / \partial n_i)$  par  $\mu_i$  (potentiel chimique défini au prochain paragraphe). La relation (5.6a) devient :

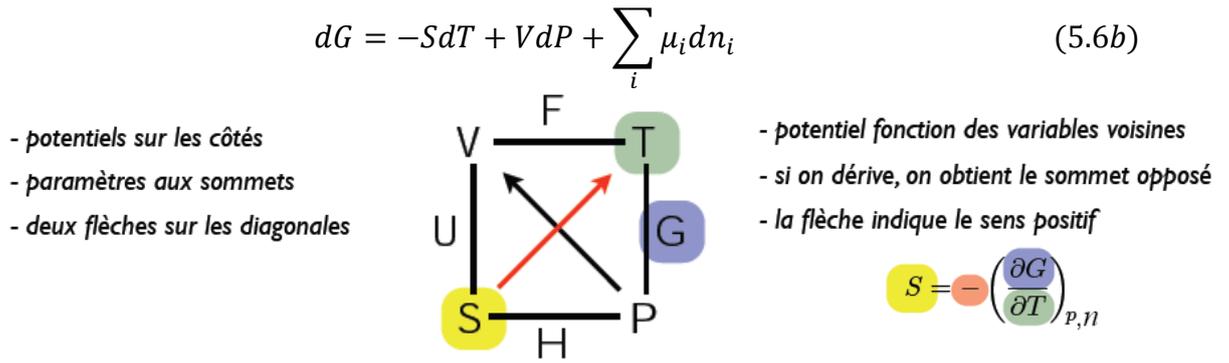


Figure 5.2 : Quadrilatère thermodynamique

### 5.4 Potentiel chimique

Le potentiel chimique  $\mu$  (variable intensive) d'un composant est défini par :

- corps pur :  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{g}$  ; enthalpie libre molaire (5.7a)

- composant  $i$  dans mélange:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i$  ; enthalpie libre partielle molaire (5.7b)

▪ **Variation du potentiel chimique avec T :**

D'après le théorème de Schwartz<sup>1</sup> :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \right] \right)_P = \left( \frac{\partial}{\partial n} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right] \right)_{T,P} = - \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,P} = -\bar{s} \quad (5.8)$$

- corps pur :  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{s}$  : entropie molaire (5.10)

- composant  $i$  dans mélange:  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_{j \neq i}} = -\bar{s}_i$  : entropie partielle molaire (5.11)

comme  $\bar{s} > 0 \Rightarrow \mu$  décroît lorsque T augmente (Fig.5.3a). De plus,  $\bar{s}_{gaz} > \bar{s}_{liq} > \bar{s}_{sol} \Rightarrow$  cette décroissance est plus importante avec les gaz que les liquides, et avec les liquides que les solides.

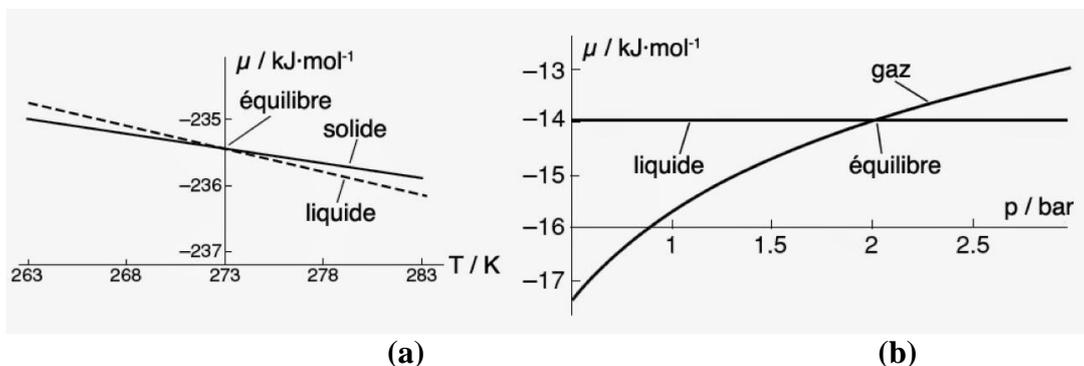


Figure 5.3 Variation du potentiel chimique en fonction de T (a) et P (b)

<sup>1</sup> Théorème qui permet l'intervention de l'ordre des dérivations

▪ **Variation du potentiel chimique avec P :**

De la même façon, on peut montrer que :

- corps pur :  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{v} > 0$  : volume molaire (5.12)

- composant  $i$   
dans mélange:  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_{j \neq i}} = \bar{v}_i$  : volume partiel molaire (5.13)

Le volume  $> 0 \Rightarrow \mu$  augmente avec  $P$  (Fig.5.3b). Mais, comme  $\bar{v}_{liq}$  et  $\bar{v}_{sol}$  changent pratiquement pas (ou très peu) avec  $P$  (car ils sont incompressibles), le  $\mu_{liq}$  et  $\mu_{sol}$  sont très peu sensible à la variation de  $P$ .

▪ **Relation de Gibbs-Duhem**

Sachant que :

$$G = \sum_i n_i \bar{g}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (5.14a)$$

alors :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i dn_i \mu_i \quad (4.14b)$$

L'égalité entre (5.14b) et (5.6b), permet d'écrire :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (5.15)$$

A T et P constant, on obtient une relation particulière dite *relation de Gibbs-Duhem* :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5.16)$$

**Conséquence de la relation de Gibbs-Duhem:**

- La relation (5.16) montre que, dans un mélange, les potentiels chimiques des composants sont dépendants les uns des autres : si un potentiel chimique il entraîne forcément le changement des autres (Fig.5.4). Ce comportement est aussi valable pour l'ensemble des grandeurs partielles molaires.
- En pratique (5.16) permet la détermination du volume partiel molaire ( $\bar{v}_i$ ) d'un composant  $i$ , d'un mélange binaire, à partir de la mesure du volume partiel molaire du second composant

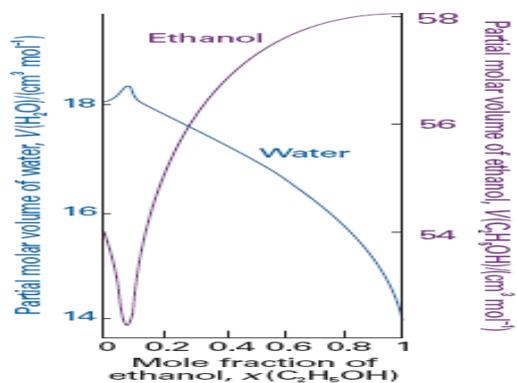


Figure 5.4 : Volume partiel molaire de H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH à 25°C

### 5.5 Fugacité – Coefficient de fugacité

#### ▪ Définition

La fugacité (tendance à s'échapper) est une mesure de la possibilité de transfert d'un composant entre deux phases. Elle dépend des variables d'état du mélange ( $T, P$ ) et de la composition aussi dans le cas de mélange. La fugacité est une grandeur équivalente à la pression corrigée par un coefficient ( $\phi$ ), appelé *coefficient de fugacité*, qui exprime l'écart par rapport au gaz parfait :

$$\begin{aligned} \text{- gaz pur :} \quad & f(T, P) = P \cdot \phi(T, P) & (5.17) \\ & \text{avec } \lim_{P \rightarrow 0} f = P \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- mélange :} \quad & f_i(T, P, y_i) = P_i \cdot \phi_i(T, P, y_i) & (5.18) \\ & \text{avec } \lim_{P \rightarrow 0} f_i = P_i \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1 \end{aligned}$$

Remarque :

- des molécules qui s'attirent (de par leurs natures)  $\Rightarrow f < P \Rightarrow \phi < 1$
- des molécules qui se repoussent  $\Rightarrow f > P \Rightarrow \phi > 1$

#### ▪ Calcul de la fugacité

Pour un corps pur :

$$f(T, P): \quad \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln\phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v} - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (5.19)$$

$$f(T, V): \quad \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln\phi = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[\frac{RT}{\bar{v}} - P\right] d\bar{v} \quad (5.20)$$

comme  $\bar{v}/RT = Z/P$ , la relation (5.19) devient :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP = \int_0^{P_R} \left(\frac{Z-1}{P_R}\right) dP_R \quad (5.19a)$$

- à partir de la relation (5.28a) en ayant la  $Z(P)$ , par exemple : pour un gaz pur à 290 K,  $Z(P) = 1 - 6,5 \cdot 10^{-2}P - 7,5 \cdot 10^{-4}P^2$
- en utilisant la loi des états correspondants (les termes  $( )^{(0)}$  et  $( )^{(1)}$  sont tabulées et dépendent des  $T$  et  $P$  réduites) :

$$\lg \frac{f}{P} = \left(\lg \frac{f}{P}\right)^{(0)} + \omega \left(\lg \frac{f}{P}\right)^{(1)}$$

- à partir de la relation (5.20), en ayant une équation d'état  $P(\bar{v}, T)$ .

Pour un mélange :

$$f_i(T, P, y_i): \quad \ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = \ln\phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (5.21)$$

$$f_i(T, V, y_i): \quad \ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = \ln(\phi_i) = -\ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{v}} \left[\frac{RT}{\bar{v}} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, \bar{v}, n_j}\right] d\bar{v} \quad (5.22)$$

$\bar{v}, \bar{v}_i$  : respectivement le volume molaire et le volume partiel molaire

En combinant, par exemple, l'équation d'état de Peng Robinson avec (5.22) on obtient l'expression finale qui permet le calcul de la fugacité d'un composant  $i$  en phase vapeur et liquide.

**Liquid Phase:**

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \frac{A}{B(-2\sqrt{2})} \left( \frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z^L + (1 - \sqrt{2})B}{Z^L + (1 + \sqrt{2})B} \right)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

**Vapour Phase:**

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B) - \frac{A}{B(-2\sqrt{2})} \left( \frac{2 \sum_{j=1}^N y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z^V + (1 - \sqrt{2})B}{Z^V + (1 + \sqrt{2})B} \right)$$

Peng Robinson	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$ $Z^3 + (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$	
$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$	$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$
$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$	
$a_i = a_{ci} \alpha_i$	$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$
$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$	
$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$ $\omega_i > 0.49$ $0.379642 + (1.48503 - (0.164423 - 1.016666 \omega_i) \omega_i) \omega_i$	
$A = \frac{aP}{(RT)^2}$	
$B = \frac{bP}{RT}$	

### 5.6 Solution idéale et non-idéale

- Une **solution idéale**, est un mélange liquide où les molécules sont apolaires de structures et tailles similaires (et à faible pression)  $\Rightarrow$  les forces intermoléculaires  $y$  sont homogènes dans le mélange. Ex: mélanges d'hydrocarbures linéaires de longueur de chaînes voisines, les mélanges d'alcools (éthanol et de propanol). Une solution idéale obéit à la loi de Lewis-Randall :

$$f_i^{L,id} = f_{i,p}^0 \cdot x_i \tag{5.23}$$

$f_i^{L,id}$ , fugacité du composant  $i$  dans une solution idéale

$f_{i,p}^0$ , fugacité de  $i$  pur à  $T$  et  $P$  du mélange

- Une **solution** devient **non idéale** dès lors qu'elle contient des molécules polaires ( $H_2S$ , composés oxygénés,  $H_2O$ , etc) ou de tailles très différentes (des aromatiques aussi)

### 5.7 Activité chimique - coefficient d'activité:

- L'**activité chimique** ( $a_i$ ) exprime l'écart entre les propriétés d'un composant  $i$  dans un mélange liquide réel et les propriétés de ce même composant  $i$  pur dans un **état standard**.

La notion d'activité chimique est surtout employée pour les phases liquide et solide. Elle est définie par la relation suivante :

$$a_i = \frac{f_i^L}{f_{i,p}^0} \quad (5.24)$$

$f_i, f_{i,p}^0$  : fugacité de  $i$  dans le mélange et fugacité de  $i$  pur dans un état standard

Les relations (5.23) et (5.24), permettent de dire que lorsqu'une solution est idéale l'activité chimique d'un composant  $i$  est égale à sa fraction molaire :

$$a_i = x_i \rightarrow \text{solution idéale} \quad (5.25)$$

- **Le coefficient d'activité ( $\gamma_i$ )** caractérise la non-idéalité de la phase liquide, il est défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{f_i^{L, \text{id}}} = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_{i,p}^0} \Rightarrow \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (5.26)$$

autrement écrit :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (5.26a)$$

$$f_i^L = f_{i,p}^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (5.26b)$$

avec :  $\gamma_i = 1 \rightarrow$  solution idéale ,  $\gamma_i \neq 1 \rightarrow$  solution non-idéale

## 5.8 Potentiel chimique des gaz et liquides

Le potentiel chimique d'un corps pur peut être calculé à partir de la relation (5.19) que l'on intègre entre un état de référence ( $T, P^0$ ) et une pression  $P$ , tel que :

$$\mu_{\text{pur}}(T, P) = \mu_{\text{pur}}(T, P^0) + \int_{P^0}^P \bar{v} dP \quad (5.27)$$

- Pour les gaz, l'état de référence correspond le plus souvent à celui d'un gaz parfait à  $T$  et  $P^0 = 1 \text{ bar}$
- Pour les solutions c'est l'état pur du composant  $i$  à un état standard ( $T$  et  $P^0$ ) de référence (différent de celui d'un gaz parfait)<sup>2</sup>

- **Gaz parfait pur :**

un gaz parfait ( $\bar{v} = RT/P$ )  $\rightarrow$  (5.27) devient :

$$\mu_p^*(T, P) = \mu_p^*(T, 1) + RT \ln P \quad (5.28)$$

$\mu_p^*$  : le potentiel chimique du gaz parfait (\*) pur ( $p$ )

- **Mélange de gaz parfaits :**

le potentiel chimique d'un composant  $i$  ( $\mu_i^*$ ) se déduit de son potentiel chimique lorsqu'il est pur ( $\mu_p^*$ ) (à la même  $T$  et  $P$ ), de la façon suivante :

$$\mu_i^*(T, P, \gamma_i) = \mu_p^*(T, P) + RT \ln \gamma_i \quad (5.29a)$$

<sup>2</sup> Car pour certaines espèces (exp : solution électrolytes, espèces qui ne peuvent être vaporisées qu'à des températures extrêmes) l'usage d'un état standard gaz parfait posera néanmoins problème).

ou encore (en tenant compte de (5.28)) :

$$\mu_i^*(T, P, y_i) = \mu_p^*(T, 1) + RT \ln P_i \quad (5.29b)$$

$$P_i = P y_i \text{ (loi de Dalton)}$$

▪ **Gaz réel pur :**

Le potentiel chimique ( $\mu_p$ ) d'un gaz réel pur peut s'écrire à partir du potentiel chimique du même gaz considéré comme étant parfait (à la même T et P), augmenté d'un terme correctif dû à l'imperfection du gaz :

$$\mu_p(T, P) = \mu_p^*(T, P) + RT \ln(\phi) \quad (5.30a)$$

ou encore (en tenant compte de (5.28)) :

$$\mu_p(T, P) = \mu_p^*(T, 1) + RT \ln(f) \quad (5.30b)$$

▪ **Mélange de gaz réels**

Pour un composant i d'un mélange de gaz réels, on peut directement écrire :

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_p^*(T, 1) + RT \ln(f_i) \quad (5.31)$$

▪ **Solution idéale**

Le potentiel chimique pour une solution idéale s'exprime par :

$$\mu_i^{id}(T, P, x_i) = \mu_p^0(T, P^0) + RT \ln(f_i^{L,id} / f_i^0) \quad (5.32a)$$

ou encore (en tenant compte de (5.23)) :

$$\mu_i^{id}(T, P, x_i) = \mu_p^0(T, P^0) + RT \ln(x_i) \quad (5.32b)$$

▪ **Solution non-idéale**

Pour un composant i dans une solution non idéale, on écrit :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_p^0(T, P^0) + RT \ln(f_i^L / f_i^0) \quad (5.33a)$$

ou (en tenant compte de (5.24)) :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_p^0(T, P^0) + RT \ln(a_i) \quad (5.33b)$$

### 5.9 Condition d'un équilibre de phase

Lorsque la phases liquide et vapeur coexistent, chaque constituant i va passer de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers celle où il est le plus faible, jusqu'à ce que ces potentiels chimiques s'égalisent. Donc d'un point de vu chimique :

à l'équilibre liquide-vapeur, il y égalité des potentiels chimiques des phases en présence :

- corps pur :  $\mu^L(T, P) = \mu^V(T, P) \quad (5.34a)$

- mélange :  $\mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \quad (i = 1, N) \quad (5.34b)$

on peut montrer que cette condition conduit également à une égalité des fugacités dans chacune des phases :

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad (5.35)$$

L'équilibre chimique (égalité des fugacités) doit être accompagné d'un équilibre thermique ( $T^L = T^V$ ) et mécanique ( $P^L = P^V$ ) entre les phases en présence.

### 5.10 Coefficient d'équilibre liquide vapeur ( $K_i$ ):

Le coefficient d'équilibre  $K_i$  d'un composant (ou *coefficient de partage du composant i* entre les phases) est extrêmement important pour tous les calculs de séparation liquide-vapeur (flash, distillation, absorption) car l'approche pratique de ces problème exige toujours préalablement la détermination des valeurs de ces coefficients. Il existe plusieurs méthodes de calcul de  $K_i$ , les plus simples d'utilisation mais aussi les plus limitées sont des méthodes graphiques.

de façon générale, on peut écrire :

$$f_i^V(T, P, y_i) = y_i \cdot \phi_i^V \cdot P \quad (5.36)$$

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \cdot \phi_i^L \cdot P \quad (5.37)$$

comme il y a égalité entre ces deux entités à l'équilibre, alors :

$$y_i \cdot \phi_i^V = x_i \cdot \phi_i^L \Rightarrow \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (5.38)$$

ainsi, on définit  $K_i$  comme étant le rapport entre la fraction molaire de la phase vapeur et liquide :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (5.39)$$

Deux approches sont utilisées pour le calcul de  $K_i$  :

- **Approche ( $\phi - \phi$ )** (cas de systèmes à haute pression): Ici on calcule  $\phi_i^L$  et  $\phi_i^V$  par une équation d'état (**SRK** ou **PR** (&5.5))
- **Approche ( $\gamma - \phi$ )** (pour systèmes à faible pression): Comme, les équations d'état représentent moins bien les phases liquides que vapeurs, notamment aux basses pressions (<10 bars), il est donc préférable de faire intervenir le coefficient d'activité pour calculer les fugacités des phases liquides (lors d'un calcul équilibre des phases). On écrit alors :

$$f_i^V(T, P, y_i) = y_i \cdot \phi_i^V \cdot P \quad (5.36)$$

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{L,0} \quad (5.40)$$

à égalité des fugacités :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot f_i^{L,0}}{\phi_i^V \cdot P} \quad (5.41)$$

Dans cette approche  $\phi_i^V$  se calcule par une équation d'état et le coefficient d'activité de la phase liquide  $\gamma_i$  par un des modèles thermodynamiques d'activité (& 5.12). Néanmoins, la relation (5.41) peut être plus ou moins simplifiée dans certains cas :

- si P est faible  $f_i^0 \approx P_i^{sat}$  (P de saturation de i pur), (5.38) devient :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}{P \cdot \phi_i^V} \quad (5.42)$$

- à P faible, la phase vapeur peut être considérée comme un mélange idéal ( $\phi_i^V = 1$ ). alors (5.42) se réduit à :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}{P} \quad (5.43)$$

- si de plus, la phase liquide est idéale ( $\gamma_i = 1$ ), la constante d'équilibre se simplifie encore plus :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \Rightarrow P y_i = x_i \cdot P_i^{sat} \quad (\text{Loi de Raoult}) \quad (5.44)$$

$$\Rightarrow P = \sum_i x_i \cdot P_i^{sat}$$

**Loi de Raoult** : Dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide.

### 5.11 Méthodes de calcul du coefficient d'équilibre $K_i$

Dans le cas où la pression n'est pas faible (c.à.d  $K_i \neq P_i^{sat}/P$ ), plusieurs corrélations ont été proposées pour prédire la constante d'équilibre des mélanges d'hydrocarbures, à savoir :

- Corrélation Wilson
- Corrélation de Standing
- Corrélation Whitson et Torp
- Méthode de la pression de convergence.

#### 5.11.1 Corrélation Wilson (1968)

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.37(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]$$

$P_{ci}$  Pression critique, psia  
 $P$  Pression du système, psia  
 $T_{ci}$  Température critique, °R  
 $T$  Température du système, °R  
 $\omega_i$  Facteur acentrique

$$\omega = -(\log P_r^S)_{T_r=0.7} - 1 \quad ; \quad P_r^S = \frac{P^S(T_r = 0,7)}{P_c} \quad , \quad T_r = T/T_c$$

La corrélation donne de bons résultats pour des pressions modérées ( 500 Psia ~ 36 bars)

#### 5.11.2 Corrélation Standing (1979)

La corrélation de Standing s'écrit, pour P et T ne dépassant pas les 1000 Psia (~68 bars) et 200°F, de la façon suivante :

$$K_i = \frac{1}{p} 10^{(a+cF_i)}$$

$$a = 1.2 + 0.00045p + 15(10^{-8})p^2 \quad F_i = b_i [1/T_{bi} - 1/T]$$

$$c = 0.89 - 0.00017p - 3.5(10^{-8})p^2 \quad b_i = \frac{\log(p_{ci}/14.7)}{[1/T_{bi} - 1/T_{ci}]}$$

$T_{bi}$  Température d'ébullition, ° R

Pour des composants du mélange en  $C_{7+}$ , les paramètres b et  $T_b$  se calculent de la façon suivant (n est le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure (paraffine normal équivalent) qui a le même  $K_i$  que  $C_{7+}$  :

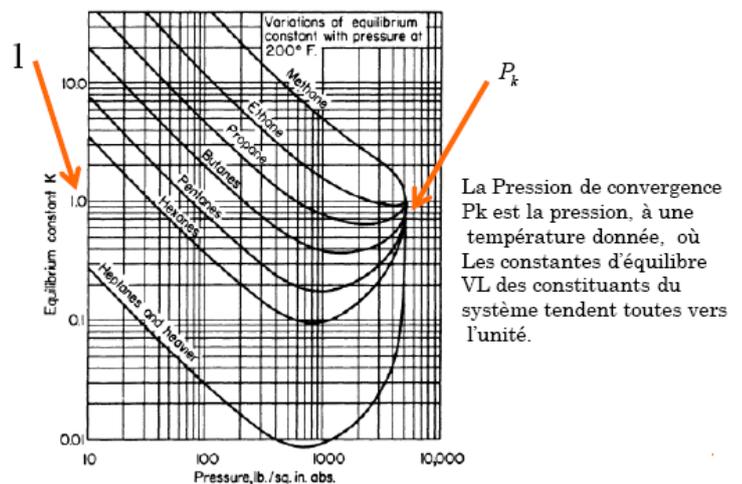
$$n = 7.30 + 0.0075(T - 460) + 0.0016p$$

$$b = 1013 + 324n - 4.256n^2$$

$$T_b = 301 + 59.85n - 0.971n^2$$

### 5.11.3 Pression de convergence

La pression de convergence est essentiellement introduite pour corrélérer l'effet de la composition sur le coefficient d'équilibre  $K_i$ . Notons que lorsque  $P < 1000$  Psia, la composition globale du mélange d'hydrocarbures a très peu d'effet sur  $K_i$ . Ce coefficient peut être déterminé graphiquement ou par les corrélations suivantes (méthode  $P_k$  applicable pour  $P < 0,8 P_k$ ).



- Methode de Standing (1977)

$$P_k = 60 M_{C7+} - 4200$$

$M_{C7+}$  est la masse molaire apparente de  $C_{7+}$

- Méthode de Rzasa (50-300 °F)

$$p_k = -2381.8542 + 46.341487[M\gamma]_{C_{7+}} + \sum_{i=1}^3 a_i \left[ \frac{(M\gamma)_{C_{7+}}}{T - 460} \right]^i$$

where  $(M)_{C_{7+}}$  = Masse moléculaire des C7+  
 $(\gamma)_{C_{7+}}$  = Gravité spécifique des C7+  
 $T$  = Température du système, °R  
 $a_1 - a_3$  = coefficients of the correlation :  
 $a_1 = 6124.3049$   
 $a_2 = -2753.2538$   
 $a_3 = 415.42049$

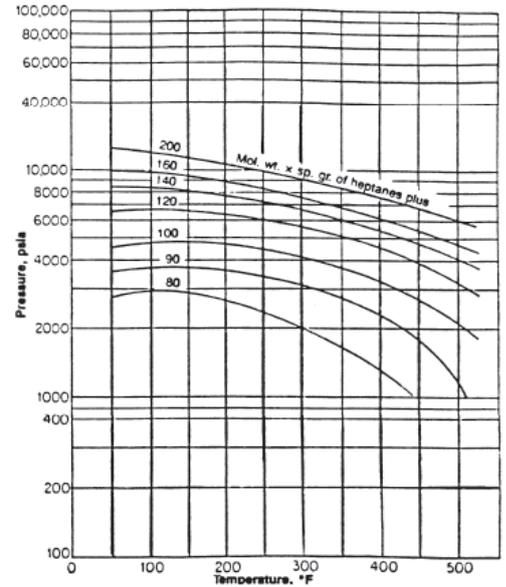


Figure 15-4. Rzasza's convergence pressure correlation. (Courtesy of the Institute of Chemical Engineers.)

**5.11.4 Corrélation Whitson et Torp (1981)**

Pour avoir de bons résultats à hautes pressions, les auteurs ont reformulé la corrélation de Wilson en introduisant la pression de convergence  $P_k$  :

$$K_i = \left( \frac{p_{ci}}{p_k} \right)^{A-1} \left( \frac{p_{ci}}{p} \right) \exp \left[ 5.37A(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \text{ wher } e$$

$$A = 1 - \left( \frac{p}{p_k} \right)^{0.7}$$

$p$  = system pressure, psig  
 $p_k$  = convergence pressure, psig  
 $T$  = system temperature, °R  
 $\omega_i$  = acentric factor of component  $i$

**5.12 Déviation à l'idéalité en phase liquide**

La loi de Raoult traduit les forces d'attraction existant en phase liquide entre des molécules d'hydrocarbures de même taille et même famille chimique (solution idéale) :

- si (en réalité) les forces d'attractions sont plus importantes  $\Rightarrow$  plus grande cohésion de la phase liquide  $\Rightarrow$  une tension de vapeur plus faible que celle indiquée par Raoult (déviation négative ( $\gamma_i < 1$ ), Fig.5.5).
- au contraire, une tension de vapeur plus élevée que celle de Raoult indique des forces d'attraction moindres entre les molécules de la phase liquide (déviation positive ( $\gamma_i > 1$ ) Fig5.5).

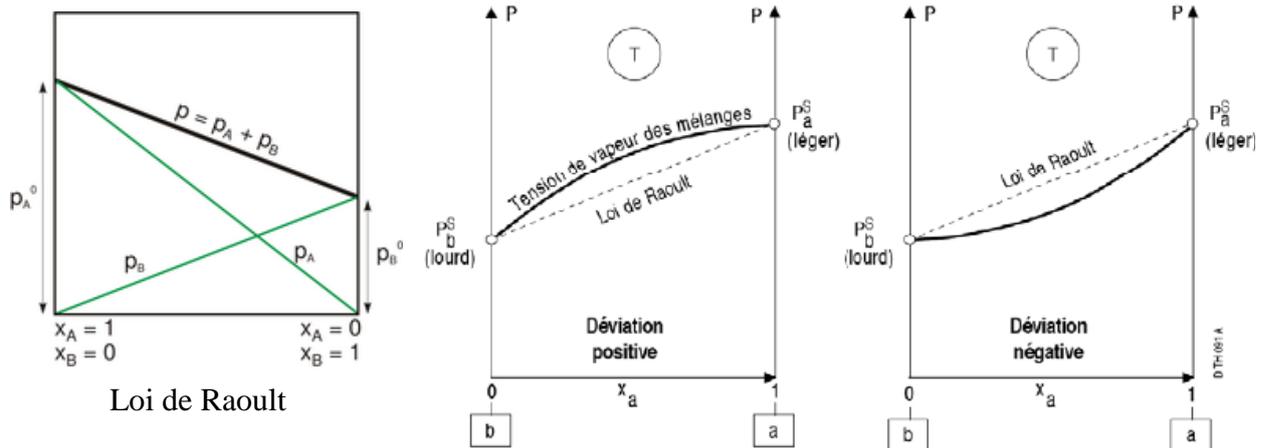


Figure 5.5 Déviation par rapport à la loi de Raoult

### 5.13 Méthodes d'estimation du coefficient d'activité ( $\gamma_i$ )

Il y a plusieurs modèles thermodynamiques pour le calcul de  $\gamma_i$ , on peut

- **Equation de Margules** : méthode très ancien, dédié aux mélanges binaire uniquement développement de la méthode purement empirique
- **Equation de Van Laar**  
La première équation utilisant l'enthalpie libre d'excès avec un fondement théorique. Le calcul très rapide mais de mauvais résultats avec les hydrocarbures halogénés et les alcools. Il y a même tendance à prédire deux phases liquides alors qu'elles n'existent pas.
- **Modèle de composition locale ; Wilson et NRTL**  
**Wilson (1964)** : le premier modèle d'activité utilisant la composition locale pour l'expression de l'enthalpie libre d'excès. Il est consistant pour prédire les mélanges multi-composants. Représente les systèmes non-idéaux à l'exception des électrolytes .limité aux équilibres LV  
**NRTL (1968) (N on R andom T wo L iquid)** : C'est extension du modèle de Wilson. Il se base sur la mécanique statistique et la théorie des cellules liquide pour la structure du liquide. Utilisé pour les équilibres LV, LL et VLL , les systèmes dilués et alcool-hydrocarbure
- **Modèle UNIQUAC (U niversal Q uasi C hemical)(1975)** : S'appuie sur la mécanique statistique la théorie quasi-chimique de Guggenheim pour représenter la structure du liquide. Représente les équilibres LV, LL et VLL et les mélanges contenant : eau, alcools, nitriles, amines, esters, cétones, aldéhydes, des hydrocarbures halogénés et des hydrocarbures
- **Modèle UNIFAC (U NIQUAC F unctional A ctivity C oefficient)** : Dérivé du modèle UNIQUAC, actuellement le plus largement utilisé.

Remarque : les modèles Wilson, NRTL, UNIQUAC exigent la disponibilité de données expérimentales binaires (ou de banque de données). Ils ont été introduits pour rendre compte du caractère non aléatoire de la distribution des molécules dans une solution contenant des constituants polaires

**TABLE 8-3** Some Models for the Excess Gibbs Energy and Subsequent Activity Coefficients for Binary Systems<sup>a</sup>

Name	$g^E$	Binary parameters	$\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$
Two-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Three-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_1^2$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_2^2$
van Laar	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left( 1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left( 1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2}$
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
Four-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_1^2 + 12Cx_1^2$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_2^2 + 12Cx_2^2$
NRTL <sup>c</sup>	$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left( \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$ where $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}^d$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right]$
	$\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12}$ $\ln G_{21} = -\alpha_{12}\tau_{21}$		

UNIQUAC<sup>e</sup>  $g^E = g^E$  (combinatorial) +  $g^E$  (residual)  $\Delta u_{12}$  and  $\Delta u_{21}$

$$\frac{g^E \text{ (combinatorial)}}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2}$$

$$+ \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$$

$$\frac{g^E \text{ (residual)}}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln [\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$$

$r$  and  $q$  are pure-component parameters and coordination number  $z = 10$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$$

$$+ \Phi_j \left( l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji})$$

$$+ \theta_j q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

where  $i = 1 \quad j = 2$  or  $i = 2 \quad j = 1$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

**Exemple** : soit un mélange à nombre de moles égales d'eau et de methanol à 1atm (1,013bar) et 350K. Calculer à l'équilibre L-V le coefficient de partage  $K_i$  dans les 2 cas suivants :

- a- les deux phases sont des mélanges idéaux répondant à la loi de Raoult
- b- en utilisant l'équation de Wilson pour la phase liquide non-idéale

**Solution**

a- Cas idéal : ( $K_i = P_i^{sat} / P$ )

la composition globale est :  $z_1 = 50\%$   $z_2 = 50\%$

On calcul  $P^{sat}$  à partir de la relation d'Antoine :

$$\ln P^{SAT} = A - \frac{B}{C + T} \Rightarrow K_i = \frac{1}{P} \exp \left[ A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right]$$

Antoine coefficients for methanol and water<sup>6</sup>

	$A_i$	$B_i$	$C_i$
Methanol	11.9869	3643.32	-33.434
Water	11.9647	3984.93	-39.734

$K_1 = 1,5906$  et  $K_2 = 0,4094$

b- Cas non idéal :

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{SAT}}{P}$$

On utilise le modèle de Wilson pour le calcul du coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$\ln \gamma_1 = -\ln[x_1 + x_2 A_{12}] + x_2 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln[x_2 + x_1 A_{21}] - x_1 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right]$$

where  $A_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right]$      $A_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right]$

$V_i^L$  = molar volume of pure Liquid  $i$

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  : paramètres ajustable du modèle de Wilson, fonction de T.

$V_j^L / V_i^L$ : rapport des volumes molaires des composants (dépend très peu de T)

Data for methanol (1) and water (2) for the Wilson equation at 1 atm<sup>6</sup>.

$V_1$ (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> )	$V_2$ (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> )	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ (kJ·kmol <sup>-1</sup> )	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ (kJ·kmol <sup>-1</sup> )
0.04073	0.01807	347.4525	2179.8398

T = 350 K		
$\gamma_i$	$K_i$	$z_i K_i$
1.1363	1.8092	0.9046
1.2227	0.5012	0.2506

## CHAPITRE 6

### CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

#### 6.1 Types de calcul des équilibres de phases pour un système multi-composant

L'équilibre liquide-vapeur concerne tous les aspects de la production de pétrole en allant du gisement jusqu'au stockage : Réservoir, Séparateurs, Pipelines, traitement GNL, stockage, etc. Les problèmes liés à la coexistence des deux phases liquide et vapeur sont de trois types. Ils concernent la détermination : des limites des phases, de la quantité des phases et de la qualité des phases.

- **Type I : Détermination des limites des phases** (calcul de point de bulle/ rosée) :  
Soit on veut connaître, pour  $P$  donnée, quelle est  $T$  d'apparition de la 1<sup>er</sup> bulle de vapeur (et vice versa : sachant  $T$  quelle sera  $P$ ) : calcul du point de bulle .  
ou encore, pour  $P$  donnée, quelle est  $T$  d'apparition de la 1<sup>er</sup> goutte de liquide (et vice versa : sachant  $T$  quelle sera  $P$ ) : calcul du point de rosée .
- **Type II : Détermination de la quantité relative des phases (calcul flash ou séparation)**  
Il s'agit de calculer le taux ( $\alpha$  %) de la phase vapeur (ou liquide) présente dans le mélange liquide-vapeur
- **Type III : Détermination de la qualité des phases.**(calcul de flash)  
Dans ce cas, on cherche à déterminer la composition de chacune des phases liquide et vapeur. En pratique le type de II et III sont inséparables (ils sont fait en même temps)

**Tableau 6.1. Données et inconnues relatives aux 3 types de problèmes ELV**

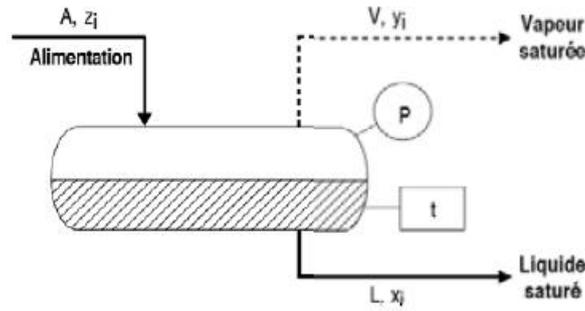
Problème	Calcul	T	P	Composition globale	Composition des phases	Fraction liquide
<b>Type I</b>	P du Point de bulle	T+	P-	$x_i +$		
	T du Point de bulle	T-	P+	$x_i +$		
	P du Point de rosée	T+	P-	$y_i +$		
	T du Point de rosée	T-	P+	$y_i +$		
<b>Type II et III</b>	Flash	T+	P+	$z_i +$	$x_i - , y_i -$	$\alpha -$

+ : connue, - : inconnue

#### 6.2 Relation de base d'un calcul Flash

Soit un mélange de  $N$  composant (composition globale  $z_i$ ) à l'état liquide pur (à  $P$  et  $T$ ). Suite à une chute de pression (à travers une vanne de détente ou dans un séparateur par exemple) il se produit une vaporisation partielle de ce mélange. On a la coexistence d'une phase liquide de composition  $x_i$  et d'une phase vapeur de composition  $y_i$ . La question est comment calculer

le taux de vapeur (ou de liquide) dans ce mélange et la composition de chacune des phases?



✓ Bilan matière pour le mélange des composants

$$n = n_L + n_V \tag{6.1}$$

$n$  : nombre de mole total dans le mélange

$n_L$  : nombre de mole dans la phase liquide

$n_V$  : nombre de mole dans la phase vapeur

si on divise (6.1) par  $n$  on aura :

$$1 = \frac{n_L}{n} + \frac{n_V}{n} = \alpha_L + \alpha_V \tag{6.1a}$$

$\alpha_L$  et  $\alpha_V$  sont le taux de liquide et de vapeur dans le mélange

✓ Bilan matière pour chaque constituant  $i$

$$n_i = n_{iL} + n_{iV} \tag{6.2}$$

$n_i$  : nombre de mole du composant  $i$  dans le mélange ( $\sum_i n_i = n$ )

$n_{iL}$  : nombre de mole du composant  $i$  dans la phase liquide ( $\sum_i n_{iL} = n_L$ )

$n_{iV}$  : nombre de mole du composant  $i$  dans la phase vapeur ( $\sum_i n_{iV} = n_V$ )

En faisons intervenir les fractions molaires de  $i$  dans le mélange, la phase liquide et la phase vapeur :

$$z_i = \frac{n_i}{n}, \quad x_i = \frac{n_{iL}}{n_L}, \quad y_i = \frac{n_{iV}}{n_V} \tag{6.3}$$

le bilan (6.2) s'exprimera par :

$$z_i n = x_i n_L + y_i n_V \tag{6.2a}$$

ou encore (en  $\div$  par  $n$ )

$$z_i = x_i \alpha_L + y_i \alpha_V \tag{6.2b}$$

En faisant intervenir le coefficient d'équilibre  $K_i = y_i/x_i$  et (6.1a) dans (6.2b), on obtient :

$$z_i = \frac{y_i}{K_i} (1 - \alpha_V) + y_i \alpha_V \Rightarrow$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \alpha_V (K_i - 1)} \tag{6.3}$$

avec la contrainte :

$$\sum_{i=1} y_i = 1 \quad (6.4)$$

(6.3) dans (6.4), donne :

$$\sum_{i=1} \frac{z_i K_i}{1 + \alpha_V (K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (6.5)$$

Cette équation est important on l'appelle *fonction objective*. Elle sert de point de départ pour résoudre les problèmes d'équilibre vapeur-liquide posés. En fait, nous pouvons obtenir une autre fonction objective (6.6) (si on le désire) en reprenant les étapes précédentes, tout en faisant apparaître  $x_i$  au lieu de  $y_i$ . On obtient dès lors :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \alpha_V (K_i - 1)} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1} x_i = 1 \quad \Rightarrow$$

$$\sum_{i=1} \frac{z_i}{1 + \alpha_V (K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (6.6)$$

**Remarques :**

- pour traiter un problème de Flash on peut (a priori) utiliser la fonction objective (6.5) ou (6.6). L'inconnue dans ces équations est le taux de vapeur  $\alpha_V$ . (sachant que la composition du mélange  $z_i$  est une donnée et que  $K_i$  peut-être estimé).
- rappelons qu'une fois  $\alpha_V$  déterminée, on va utiliser : (6.1a) pour calculer  $\alpha_L$ , (6.3) pour  $y_i$  et la définition de  $K_i$  pour calculer  $x_i$ . Donc tout repose sur la détermination de  $\alpha_V$  (c.a.d, résolution de la fonction objective en  $\alpha_V$ )

### 6.3 Résolution de la fonction objective d'un calcul flash

Comme l'équation à résoudre (6.5) ou (6.6) est non-linéaire en  $\alpha_V$  (c.à.d.  $\alpha_V$  ne peut pas être exprimé explicitement en fonction des autres variables), sa résolution requière des méthodes itératives : la plus classique d'entre elles celle de *Newton-Raphson*. Cette dernière est d'autant plus efficace que l'équation à résoudre est continue et monotone<sup>1</sup> (si non risque d'avoir de fausses solutions) et que la valeur initiale estimée est proche de la solution recherchée. On peut facilement vérifier que ces équations ne sont pas monotones<sup>2</sup> mais leur différence oui<sup>3</sup>, ce qui nous conduit à solutionner cette nouvelle fonction objective combinée (6.7) plutôt que l'une des deux autres.

$$\mathcal{F}(\alpha_V) = \sum_{i=1} x_i - \sum_{i=1} y_i = \sum_{i=1} \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \alpha_V(K_i - 1)} = 0 \quad (6.7)$$

$\mathcal{F}$  est appelée fonction objective de Rachford-Rice.

<sup>1</sup> c.à.d. dérivé en chaque point ne change pas de signe – la fonction ou elle augmente ou elle diminue

<sup>2</sup> Dérivé change de signe avec  $\alpha_V$

<sup>3</sup> La dérivée est toujours négative  $= -\sum_{i=1} z_i(K_i - 1)^2 / [1 + \alpha_V(K_i - 1)]^2$

D'après la méthode de Newton Raphson :

$$\alpha_V^{k+1} = \alpha_V^k - \frac{\mathcal{F}^k}{\mathcal{F}'^k} \quad (6.8)$$

k désigne la kième itération. On considère que la méthode a convergé vers la solution recherchée lorsque le critère de convergence imposé ( $|\alpha_V^{k+1} - \alpha_V^k| < \varepsilon$ ) est vérifié

### 6.3.1 Algorithme d'un calcul Flash pour un mélange idéal à faible pression

Rappelons que pour un calcul flash, les données du problème sont : la composition totale ( $z_i$ ),  $P$  et  $T$  du mélange. Les inconnues sont : la composition de la phase liquide et vapeur ( $x_i$  et  $y_i$ ) et le taux de vapeur ( $\alpha_V$ ) ou de liquide ( $\alpha_L$ ).

Dans ce cas, la constante d'équilibre qui est égale à  $K_i = P_i^{sat}/P$  nécessite la connaissance de  $P_i^{sat}$  que l'on détermine (pour les mélanges d'hydrocarbures) via la corrélation de Lee-Kesler:

$$\ln P_r^s = A(T_r) + \omega B(T_r) \quad (6.9)$$

$$A(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - \left(1.28862\right) \ln T_r + 0.169347(T_r)^6$$

$$B(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - \left(13.4721\right) \ln T_r + 0.43577(T_r)^6.$$

avec :  $T_r = T/T_c$  et  $P_r^s = P^s/P_c$

ou aussi la corrélation d'Antoine):

$$\ln P^{SAT} = A - \frac{B}{C + T} \quad (6.10)$$

**Etape 1.** Calcul de  $\alpha_V$  : Résoudre  $\mathcal{F}(\alpha_V) = 0$  (relation (4.23)) par la méthode itérative de Newton Raphson :

- calculer  $K_i$  :  $K_i = P_i^s/P$  ( $i = 1, N$ )
- estimer la valeur initiale de  $\alpha_V$  :  $\tilde{\alpha}_V^0 = 0,5$
- calculer la nouvelle valeur de  $\alpha_V$  par la relation itérative (6.8) :  

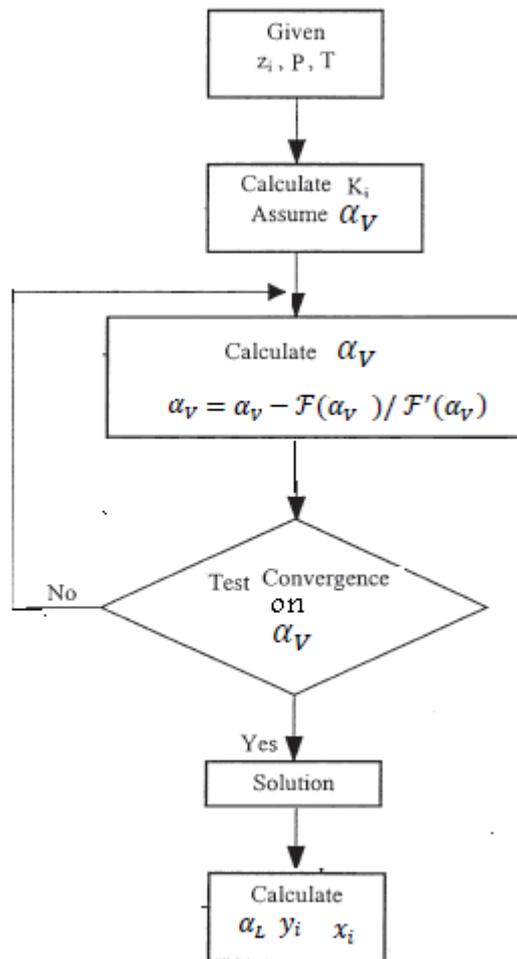
$$\tilde{\alpha}_V^{k+1} = \tilde{\alpha}_V^k - \mathcal{F}(\tilde{\alpha}_V^k) / \mathcal{F}'(\tilde{\alpha}_V^k)$$
- vérifier le critère de convergence :  

$$|\tilde{\alpha}_V^{k+1} - \tilde{\alpha}_V^k| < \varepsilon$$
 ( $\varepsilon$  erreur de tolérance)  
 si le critère est vérifié la solution a convergé, passer à l'étape 2.  
 si non reprendre la relation itérative ci-dessus jusqu'à convergence.

**Etape 2.** Calcul de  $\alpha_L$  :  $\alpha_L = 1 - \alpha_V$

**Etape 3.** Calcul de  $y_i$  :  $y_i = z_i K_i / (1 + \alpha_V (K_i - 1))$

**Etape 4.** Calcul de  $x_i$  :  $x_i = y_i / K_i$



**Figure 6.1** : Organigramme du calcul flash à faibles pressions

### 6.3.2 Algorithme d'un calcul Flash pour un mélange à haute pression

Notons que dans le cas de fortes pressions ( $K_i$  est fonction de la composition en plus de T et P) la structure de l'organigramme varie quelque peu.

**Etape 1.** Calcul de  $\alpha_V$  (Newton Raphson) :

estimer la valeur initiale de  $K_i$  :  $\tilde{K}_i^0 = P_i^{sat}/P$

calcul flash (\*\*):

$$\tilde{\alpha}_V^0 = 0,5$$

$$\tilde{\alpha}_V^{k+1} = \tilde{\alpha}_V^k - \mathcal{F}(\tilde{\alpha}_V^k) / \mathcal{F}'(\tilde{\alpha}_V^k) (*)$$

critère de convergence:

$$|\tilde{\alpha}_V^{k+1} - \tilde{\alpha}_V^k| < \varepsilon$$

si le critère suivant est vérifié passer à l'étape 2

si non refaire l'itération (\*) précédente

**Etape 2.** Calcul de  $\tilde{\alpha}_L$ ,  $\tilde{x}_i$  et  $\tilde{y}_i$  (à ce stade, ces valeurs ne sont pas celles recherchées)

**Etape 3.** Calcul des coefficients de fugacité ( $\tilde{\varphi}_i^V$ ) et ( $\tilde{\varphi}_i^L$ )

**Etape 4.** Calcul du nouveau coefficient d'équilibre

$$\tilde{K}_i = \tilde{\varphi}_i^L / \tilde{\varphi}_i^V$$

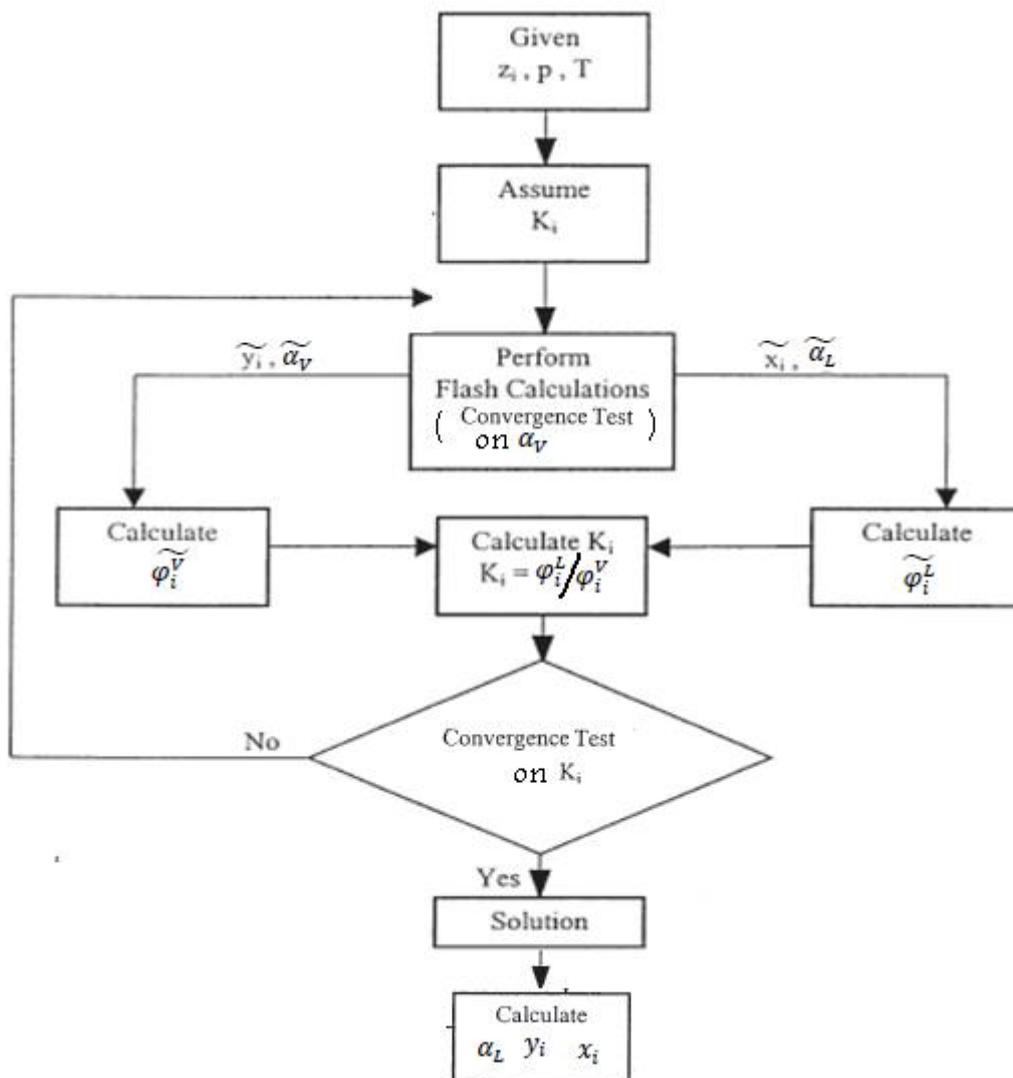
critère de convergence :

$$\sum_i (\tilde{K}_i^{m+1} / \tilde{K}_i^m - 1)^2 \leq \varepsilon \quad (m = 0, \dots)$$

si le critère est vérifié la solution a convergé, passer à l'étape 5

si non reprendre le calcul flash (\*\*) avec comme valeur estimer (ou initiale) du coefficient d'équilibre  $K_i = \tilde{K}_i^{m+1}$ .

**Etape 5** Calcul des bonnes valeurs de  $\alpha_L$ ,  $x_i$  et  $y_i$ .



**Figure 6.2 :** Organigramme du calcul Flash dans le cas de hautes pressions

#### 6.4 Relations de base d'un calcul de point de rosée :

Le point de rosée d'un système est l'état pour lequel un très faible volume de liquide est en équilibre avec un volume relativement important :  $\alpha_V = 1, \alpha_L = 0$  et  $y_i = z_i$ . La relation  $\left(\sum_i x_i = \sum_{i=1} \frac{z_i}{1+\alpha_V(K_i-1)} = 1\right)$  se réduit donc à :

$$\sum_{i=1} \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (6.11)$$

Le calcul du point de rosée revient à ajuster  $P$  ou  $T$  de façon à vérifier cette relation. Deux situations peuvent se présenter :  $T$  donnée et  $P$  à déterminer ou l'inverse.

##### 6.4.1 Algorithmes de calcul de point de rosée pour mélange idéal à faible P

Dans ce cas on peut écrire  $K_i = P_i^{sat}(T)/P$  et la relation (6.11) devient :

$$\sum_{i=1} \frac{z_i}{P_i^{sat}(T)} = \frac{1}{P} \quad (6.11a)$$

- si  $T$  est donnée, par simple substitution dans (6.11a), on obtient  $P$  rosée, tel que :

$$P_{rosée} = 1 / \left( \sum_{i=1} \frac{z_i}{P_i^{sat}(T)} \right) \quad (6.11b)$$

- si  $P$  est donnée, on doit procéder par itération (c'est plus un ajustement) sur  $T$  jusqu'à trouver la valeur qui vérifie (6.11). Une fois fait, on calcule les bonnes valeurs de  $K_i$  et les  $x_i = z_i/K_i$ .

#### Calcul de T rosée (P, z<sub>i</sub>, donnée)

- Etape 1** Supposer une valeur initiale T rosée :  $\widetilde{T}_r$
- Etape 2** Calculer  $K_i(\widetilde{T}_r, P)$  :  $K_i = P_i^{sat}(\widetilde{T}_r)/P$
- Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i / K_i$
- Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i / K_i < 1$  :  $\widetilde{T}_r$  supposée est élevée.  
**diminuer**  $\widetilde{T}_r$  et refaire Etape 2,,3,4.  
 si  $\sum_{i=1} z_i / K_i > 1$  :  $\widetilde{T}_r$  supposée est faible.  
**augmenter**  $\widetilde{T}_r$  et refaire Etape 2,3,4 .  
 si  $\sum_{i=1} z_i / K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue
- Etape 5** Calculer  $x_i = z_i/K_i$

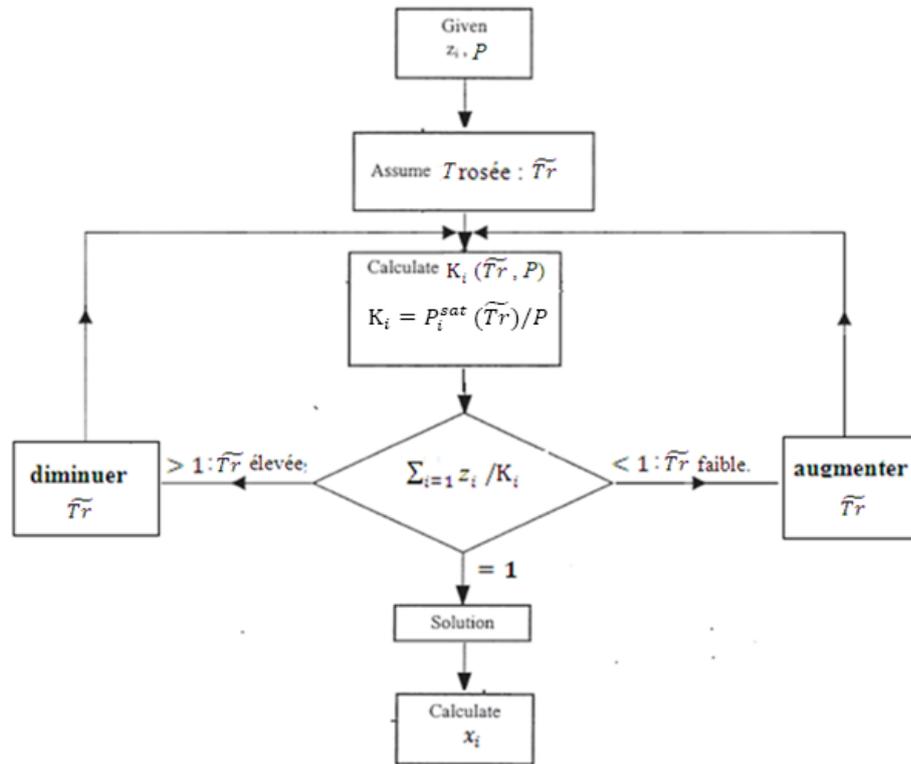


Figure 6.3 : Organigramme de calcul de  $T_{\text{rosée}}$  pour mélange à faible pression

### 6.4.2 Algorithmes de calcul de point de rosée pour mélange à haute Pression

Dans le cas des mélanges d'hydrocarbures à haute pression le coefficient d'équilibre  $K_i \neq P_i^{\text{sat}}(T)/P$ . Donc, pour le calculer on doit utiliser d'autres corrélations telle que celle de Standing (voir &5.11).

Contrairement au cas précédent (mélange idéal à faible P), ici même lorsque T est donnée on ne peut pas par simple substitution dans (6.11b) avoir P rosée. On doit essayer d'ajuster P jusqu'à vérification de la contrainte (6.11 :  $\sum_{i=1} z_i / K_i$ ). Les algorithmes de calcul de T rosée (Tr) et P rosée (Pr) sont les suivants :

#### Calcul de P rosée (T, z<sub>i</sub>, données)

**Etape 1** Supposer une valeur initiale P rosée :  $\tilde{P}r = 1 / \sum (z_i / P_i^{\text{sat}})$  : (cas idéal)

**Etape 2** Calculer  $K_i(\tilde{P}r, T)$  par corrélation de Standing (voir &5.11):

$$K_i = \frac{1}{P} 10^{(a+cF_i)} ; a \text{ et } c = f(P) \text{ et } F_i = f(T)$$

**Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i / K_i$

**Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i / K_i < 1$  :  $\tilde{P}r$  supposée est faible.

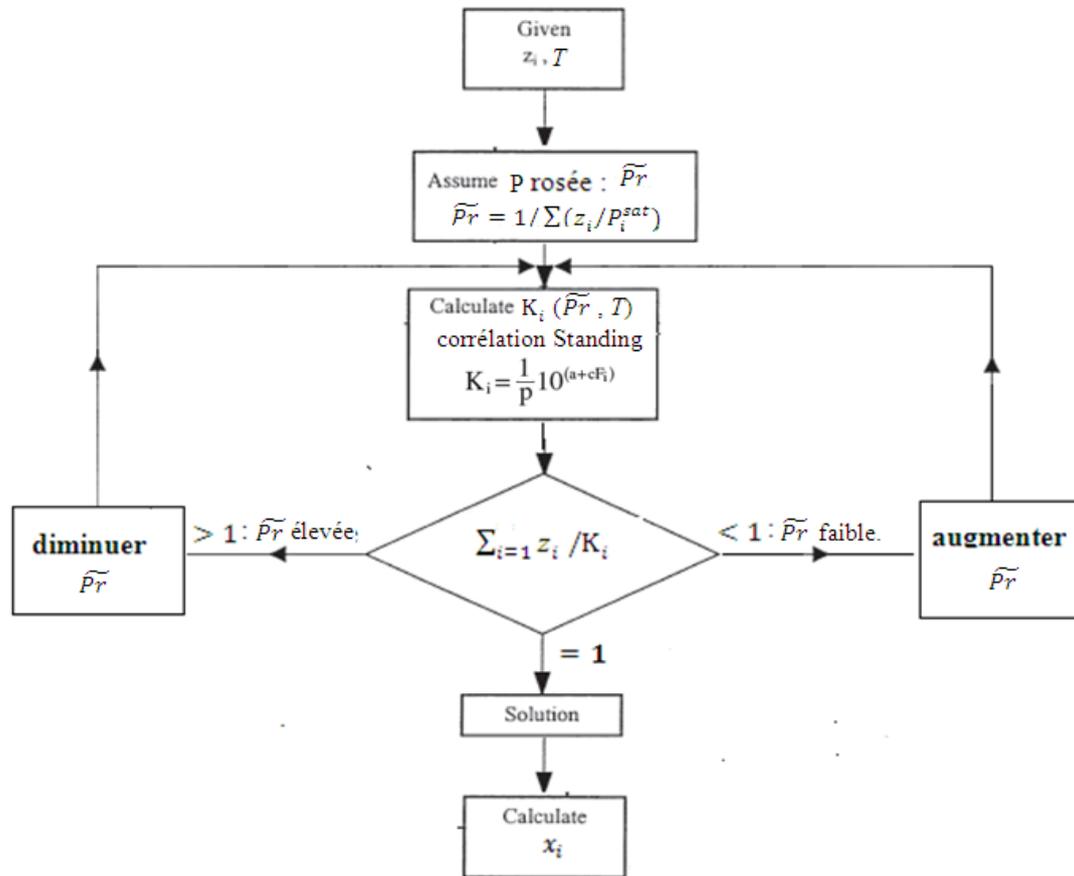
**augmenter**  $\tilde{P}r$  et refaire Etape 2,,3,4.

si  $\sum_{i=1} z_i / K_i > 1$  :  $\tilde{P}r$  supposée est élevée.

*diminuer*  $\bar{P}_r$  et refaire Etape 2,3,4 .

si  $\sum_{i=1} z_i / K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue

**Etape 5** Calculer  $x_i = z_i / K_i$



**Figure 6.4** : Organigramme de calcul de  $P_{rosée}$  pour mélange à haute pression

Calcul de  $T_{rosée}$  ( $P, z_i$ , données)

**Etape 1** Supposer une valeur initiale  $T_{rosée}$  :  $\bar{T}_r$

**Etape 2** Calculer  $K_i(\bar{T}_r, P)$  corrélation Standing (voir &6.7)

$$K_i = \frac{1}{P} 10^{(a+cF_i)}$$

:  $a$  et  $c$  sont  $f(P)$  et  $F_i = f(T)$

**Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i / K_i$

**Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i / K_i < 1$  :  $\bar{T}_r$  supposée est faible.  
**augmenter** la valeur de  $\bar{T}_r$  et refaire Etape 2,,3,4.

si  $\sum_{i=1} z_i / K_i > 1$  :  $\bar{T}_r$  supposée est élevée.

**diminuer**  $\bar{T}_r$  et refaire Etape 2,3,4 .

si  $\sum_{i=1} z_i / K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue

**Etape 5** Calculer  $x_i = z_i / K_i$

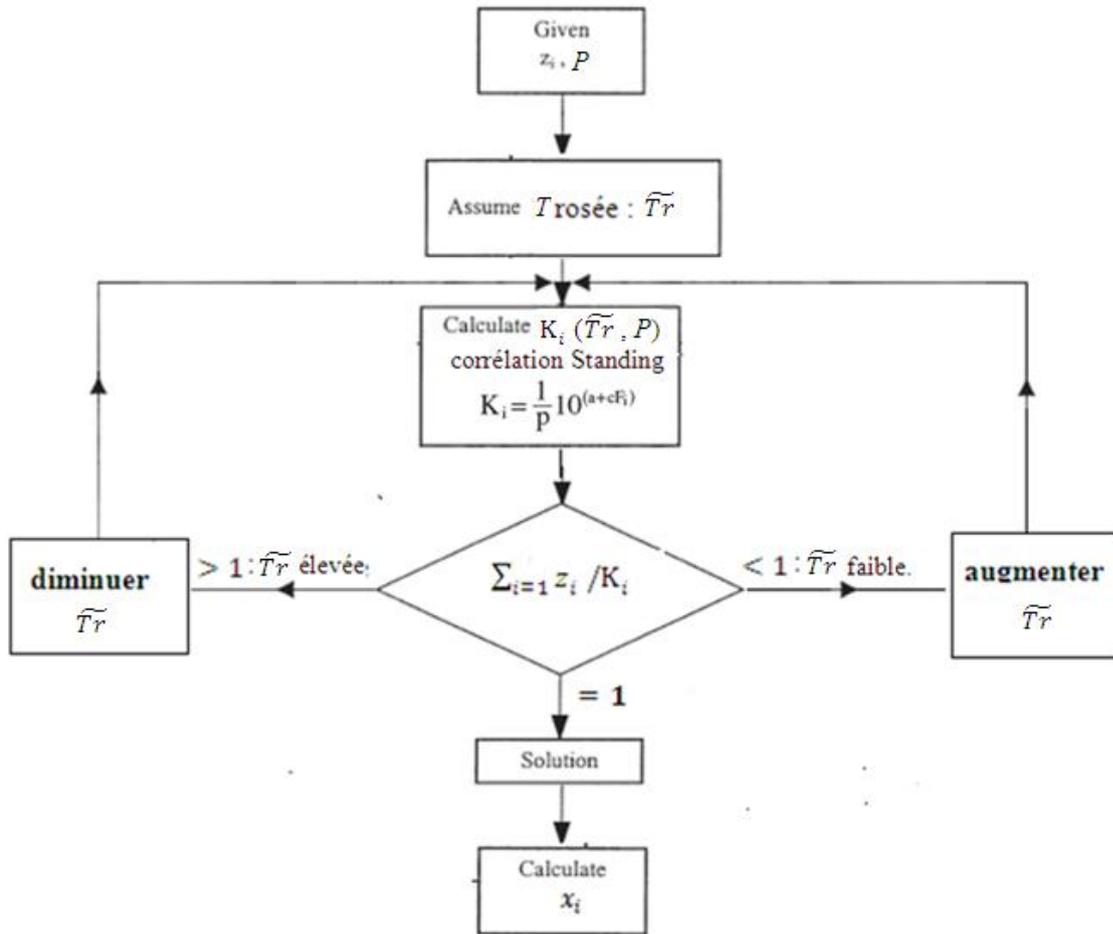


Figure 6.5 : Organigramme de calcul de Trosée pour mélange à haute pression

### 6.5 Relations de base d'un calcul de point de bulle

Le point de bulle d'un système est l'état pour lequel un très faible volume de gaz est en équilibre avec un volume relativement important de liquide :  $\alpha_V = 0, \alpha_L = 1$  et  $x_i = z_i$ . La relation  $\left(\sum_i y_i = \sum_{i=1} \frac{z_i K_i}{1 + \alpha_V (K_i - 1)} = 1\right)$  se réduit donc à :

$$\sum_{i=1} z_i K_i = 1 \tag{6.12}$$

Le calcul du point de bulle revient à ajuster  $P$  ou  $T$  de façon à vérifier cette contrainte. Deux situations peuvent se présenter :  $T$  donnée et  $P$  à déterminer ou l'inverse.

#### 6.5.1 Algorithmes de calcul de point de bulle pour mélange idéal à faible P

Puisqu'on peut écrire dans ce cas  $K_i = P_i^{sat}(T)/P$ , (6.12) devient :

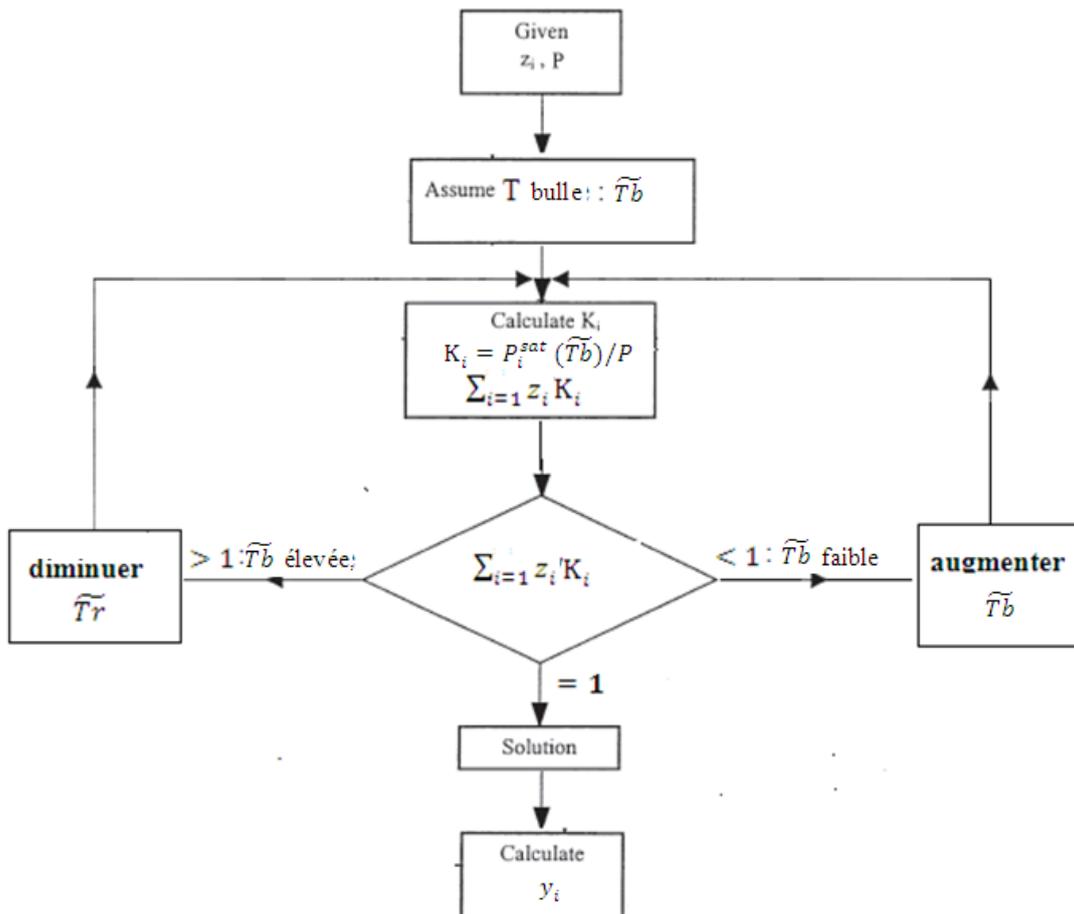
$$\sum_{i=1} z_i P_i^{sat}(T) = P \tag{6.12a}$$

- si  $T$  est donnée, par simple substitution dans (6.12a), on obtient  $P$  bulle.

- si  $P$  est donnée, on doit procéder par itération sur  $T$  jusqu'à trouver la valeur qui vérifie (6.12). Une fois fait, on calcule les bonnes valeurs de  $K_i$  et les  $y_i = z_i \cdot K_i$ .

Calcul de  $T_{bulle}$  ( $P, z_i$  données)

- Etape 1** supposer valeur initiale de  $T_{bulle}$  :  $\tilde{T}b$
- Etape 2** Calculer  $K_i$  à  $T_b$  et  $P$  :  $K_i = P_i^{sat}(\tilde{T}b)/P$
- Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i K_i$
- Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i K_i < 1$  :  $\tilde{T}b$  supposée est faible, **augmenter**  $\tilde{T}b$  et refaire Etape 2, 3 et 4.  
si  $\sum_{i=1} z_i K_i > 1$  :  $\tilde{T}b$  supposée élevée, **diminuer**  $\tilde{T}b$  et refaire Etape 2, 3 et 4.  
si  $\sum_{i=1} z_i K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue
- Etape 5** Calculer  $y_i = z_i K_i$



**Figure 6.6 :** Organigramme de calcul de  $P_{bulle}$  pour mélange idéal à faible pression

### 6.5.2 Algorithmes de calcul de point de bulle pour mélange à haute P

Calcul de  $P$  bulle ( $T, z_i$ , données)

**Etape 1** Supposer une valeur initiale  $P$  bulle :  $\bar{P}b = \sum(z_i \cdot P_i^{sat})$  : cas idéal

**Etape 2** Calculer  $K_i$  ( $\bar{P}b, T$ ) corrélation de Standing

**Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i K_i$

**Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i K_i < 1$  :  $\bar{P}b$  supposée est élevée.

**diminuer** la valeur de  $\bar{P}b$  et refaire Etape 2,,3,4.

si  $\sum_{i=1} z_i K_i > 1$  :  $\bar{P}b$  supposée est faible.

**augmenter**  $\bar{P}b$  et refaire Etape 2,3,4 .

si  $\sum_{i=1} z_i K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue

**Etape 5** Calculer  $y_i = z_i K_i$

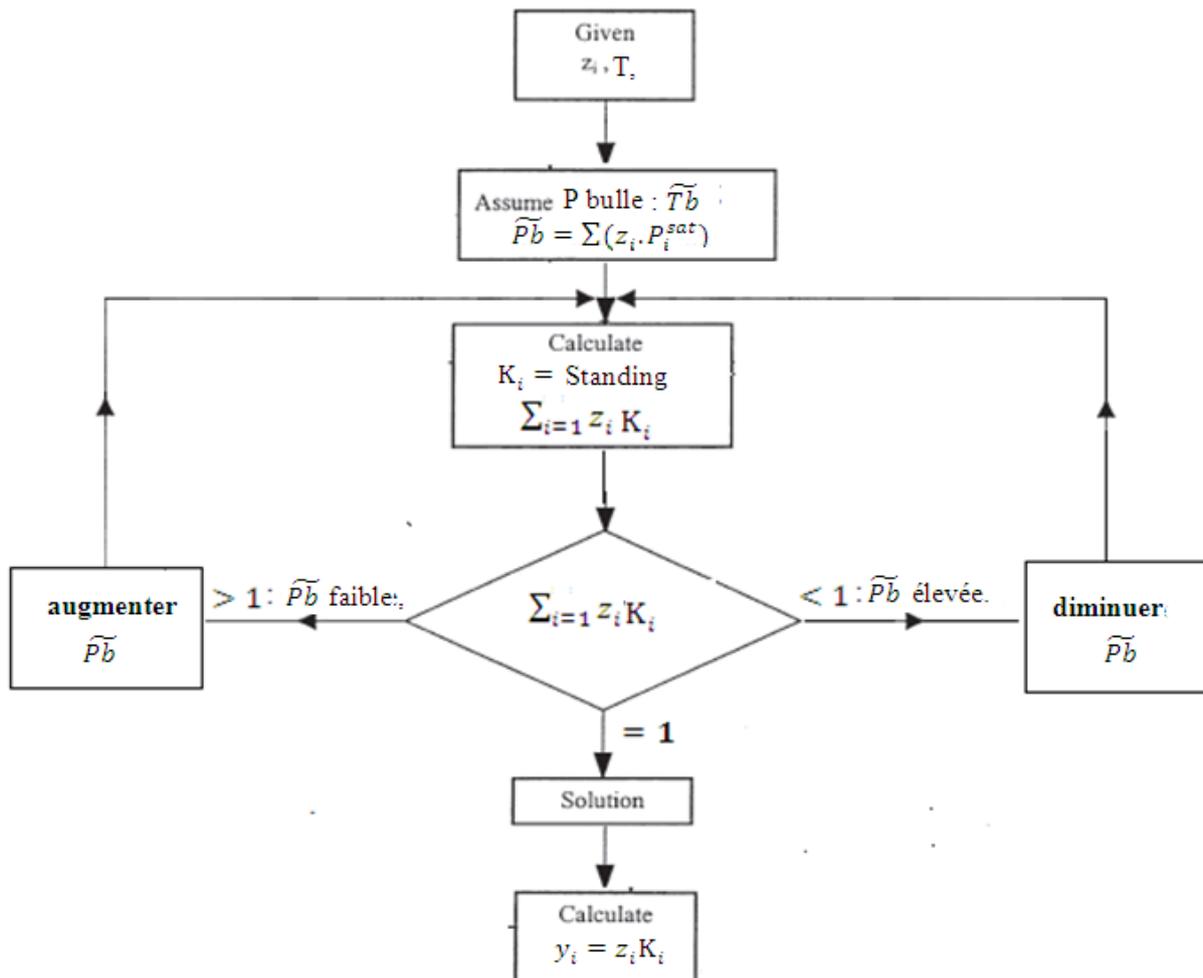
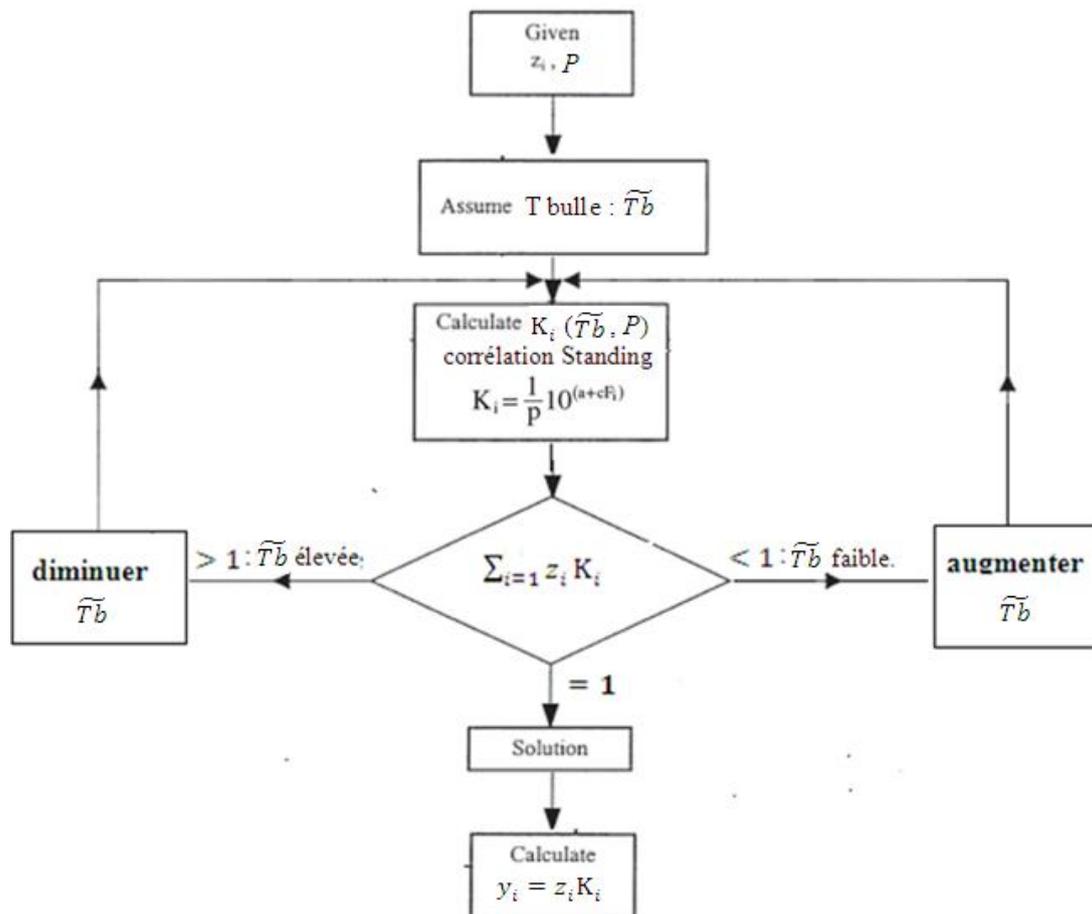


Figure 6.7 : Organigramme de calcul de  $P_{bulle}$  pour mélange à haute pression

Calcul de  $T_{bulle}$  ( $P, z_i$ , données)

- Etape 1** Supposer une valeur initiale  $T_{bulle}$  :  $\widetilde{Tb}$
- Etape 2** Calculer  $K_i(\widetilde{Tb}, P)$  corrélation de Standing
- Etape 3** Calculer  $\sum_{i=1} z_i K_i$
- Etape 4** si  $\sum_{i=1} z_i K_i < 1$  :  $\widetilde{Tb}$  supposée est faible.  
**augmenter**  $\widetilde{Tb}$  et refaire Etape 2,,3,4.  
 si  $\sum_{i=1} z_i K_i > 1$  :  $\widetilde{Tb}$  supposée est élevée.  
**diminuer**  $\widetilde{Tb}$  et refaire Etape 2,3,4 .  
 si  $\sum_{i=1} z_i K_i = 1$  : la solution recherchée est obtenue
- Etape 5** Calculer  $y_i = z_i K_i$



**Figure 6.8** : Organigramme de calcul de  $T_{bulle}$  d'un mélange à haute pression

**Exemple** : soit un mélange à nombre de moles égales d'eau et de methanol à 1atm (1,013bar).

Calculer la composition des phases au point de bulle de ce mélange dans les 2 cas suivants :

- les deux phases sont des mélanges idéaux répondant à la loi de Raoult
- en utilisant l'équation de Wilson pour la phase liquide non-idéale

**Solution**

a- Cas idéal : ( $K_i = P_i^{sat}/P$ )

la composition globale est :  $z_1 = 50\%$   $z_2 = 50\%$

$P = 1 \text{ bar}$  mais  $T ?$  . comme on est au point de bulle  $\Rightarrow$  on doit chercher  $T$  bulle qui vérifie (6.14) :

$$\sum_{i=1}^2 z_i K_i = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^2 z_i \left( \frac{P_i^{sat}}{P} \right) = 1$$

On calcul  $P^{sat}$  à partir de la relation d'Antoine :

$$\ln P^{SAT} = A - \frac{B}{C + T} \quad \Rightarrow \quad K_i = \frac{1}{P} \exp \left[ A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right]$$

Antoine coefficients for methanol and water<sup>6</sup>

	$A_i$	$B_i$	$C_i$
Methanol	11.9869	3643.32	-33.434
Water	11.9647	3984.93	-39.734

Bubble-point calculation for an ideal methanol-water mixture.

$z_i$	$T = 340 \text{ K}$		$T = 360 \text{ K}$		$T = 350 \text{ K}$	
	$K_i$	$z_i K_i$	$K_i$	$z_i K_i$	$K_i$	$z_i K_i$
0.5	1.0938	0.5469	2.2649	1.1325	1.5906	0.7953
0.5	0.2673	0.1336	0.6122	0.3061	0.4094	0.2047
1.00		0.6805		1.4386		1.0000

$T_{bulle} = 350 \text{ K}$  ,

$x_1 = z_1 = 50\%$  ,  $x_2 = z_2 = 50\%$

$y_1 = x_1 \cdot K_1 = 0,5 \cdot 1,5906 = 79,53\%$

$y_2 = 1 - y_1 = 20,47\%$

b- Cas non idéal :

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{SAT}}{P}$$

On utilise le modèle de Wilson pour le calcul du coefficient d'activité  $\gamma_i$  :

$$\ln \gamma_1 = -\ln[x_1 + x_2 A_{12}] + x_2 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln[x_2 + x_1 A_{21}] - x_1 \left[ \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right]$$

$$\text{where } A_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right] \quad A_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right]$$

$V_i^L$  = molar volume of pure Liquid  $i$

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  : paramètres ajustable du modèle de Wilson, fonction de T.

$V_j^L/V_i^L$ : rapport des volumes molaires des composants (dépend très peu de T)

Data for methanol (1) and water (2) for the Wilson equation at 1 atm<sup>6</sup>.

$V_1$ (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> )	$V_2$ (m <sup>3</sup> ·kmol <sup>-1</sup> )	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ (kJ·kmol <sup>-1</sup> )	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ (kJ·kmol <sup>-1</sup> )
0.04073	0.01807	347.4525	2179.8398

Bubble-point calculation for a methanol–water mixture using the Wilson equation.

$z_i$	$T = 340 \text{ K}$			$T = 350 \text{ K}$			$T = 346.13 \text{ K}$		
	$\gamma_i$	$K_i$	$z_i K_i$	$\gamma_i$	$K_i$	$z_i K_i$	$\gamma_i$	$K_i$	$z_i K_i$
0.5	1.1429	1.2501	0.6251	1.1363	1.8092	0.9046	1.1388	1.5727	0.7863
0.5	1.2307	0.3289	0.1645	1.2227	0.5012	0.2506	1.2258	0.4273	0.2136
1.00			0.7896			1.1552			0.9999

---

## Références

- [1] Tarek Ahmed , *Hydrocarbon Phase Behavior*, Vol.7, Gulf Publishing Company, 1989.
- [2] Ali Danesh, *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids* , Elsevier Science, 1998
- [3] Tarek Ahmed, *Reservoir engineering handbook*, 4th ed., Gulf Professional Publishing, 2010
- [4] B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, Boston, 2004.