REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES POUR L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE MAGISTER

EN GÉNIE PÉTROLIER – OPTION: EXPLOITATION PÉTROLIERE

Présenté par:

AIT – AMEDJKANE Med- Said

THÈME

ETUDE ET DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE CORRÉLATION DE PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU GAZ NATUREL

Soutenue Publiquement le 23 Octobre 2014 devant le jury

Mr. SETTOU NOUREDDINE ……	Professeur	UKM – OUARGLA	Président
Mr. KORICHI MOURAD …….	MC A	UKM – OUARGLA	Rapporteur
Mr. ZEDDOURI AZIEZ…… …….	MC A	UKM – OUARGLA	Examinateur
Mr. BOUBEKRI ABDELGHANI…	Professeur	UKM – OUARGLA	Examinateur

Année Universitaire 2013 / 2014

ملخص

نقدم في هذه المذكرة نموذج رياضي لوصف ودراسة دقيقة لسلوك السوائل البترولية (الغاز الطبيعي) . هذا النموذج يتمثل في دالة حالة و هي معادلة من الدرجة الثالثة تحصلنا عليها من المعادلة الأصلية (Equation de SRK).

السائل المرجعي في هذه الدراسة هو خليط من الغاز الطبيعي حيث النسبة المئوية العالية من تركيبه هي من غاز الميثان(CH4) . إن القياسات التجريبية ضرورية للحصول على هذا النموذج و تتمثل في التركيب الكيمياوي و النسبة المولية لكل عنصر من هذا المزيج ' حيث الضغط حوالي 70 بار و درجات الحرارة تتراوح بين K (330-318).

إن المقارنة مع القياسات التجريبية و نتائج معادلة PR أثبتت دقة هذا النموذج و صحة نتائجه بالنسبة للمعادلة الأصلية (SRK) و المعادلات الأخرى المعمول بها.

الكلمات المفتاحية: معدلات الحالة، الغاز الطبيعي، حساب الخصائص، معادلة **SRK**، النموذج الجديد.

Résumé

Nous présentons dans ce mémoire un modèle prédictif pour décrire et prédire avec précision le comportement des fluides pétroliers (Gaz naturel). Celui-ci est une équation d'état cubique variante de l'équation de Soave et Redlich-Kwong (SRK).
Le fluide de référence est un mélange de Gaz naturel dont la fraction dominante est représentée par le méthane. Des données expérimentales sont nécessaires pour développer ce modèle à savoir la composition chimique et pourcentage molaire de chaque fraction du mélange, Les pressions sont aux alentours de 70 bars et les températures varient entre (318 et 330 K).
La comparaison avec les mesures expérimentales et les résultats de Peng-Robinson (PR) confirme la précision de notre modèle et sa qualité d'ajustement par rapport à l'équation de SRK originale et les autres équations d'états.

Mots-clés: **Equations d'état, Gaz naturel, prédiction des propriétés, Equation SRK, Nouvelle Corrélation**

Abstract

In this work we present a predictive model to describe and predict accurately the behavior of petroleum fluids (Natural Gas). The model is a cubic equation of state variation of the equation and Soave Redlich-Kwong (SRK).
The reference fluid is a mixture of natural gas in which the predominant fraction is represented by methane. Experimental data are needed to develop this model , the chemical composition and molar percentage of each fraction of the mixture, pressures are around 70 bar and temperatures vary between (318 and 330 K).
The comparison with the experimental measurements and results of Peng - Robinson confirms the accuracy of our model and its capacity adjustment to the original SRK equation and other state equations.

Keywords : Equation of state, Natural gas, prediction of the properties, SRK equation , new Correlation.

Remerciements

Je remercie d'abord Dieu le tout puissant pour le destin qu'il m'a réservé et la volonté qu'il m'a accordé pour achever ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur et enseignant de PVT **Monsieur korichi mourad** pour l'accueil fraternel et l'aide précieuse qu'il m'a apporté durant toute l'année. Je le remercie vivement pour sa sympathie, sa confiance, sa disponibilité et ses précieux conseils ainsi que toutes ses discussions enrichissantes.

Je tiens à remercier vivement l'ensemble des enseignants du département de Génie mécanique pour les efforts et le dévouement dans l'accomplissement de leur noble tache qui consiste à achever notre formation de magistère en Génie pétrolier.

J'exprime mes sincères reconnaissances et remerciements à tous les membres de jury en l'occurrence Monsieur **SETTOU NOUREDDINE** Professeur et président de jury **,** Monsieur **KORICHI MOURAD** Maitre de conférence et mon encadreur , Monsieur **ZEDDOURI AZIEZ** Maitre de conférence et examinateur et Monsieur **BOUBEKRI ABDELGHANI** Professeur et examinateur, je Les remercie tous pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur contribution à la validation de ce mémoire .

Je présente également mes sincères reconnaissances et remerciements à tout l'encadrement de l'université **KASDi MERBAH D'OUARGLA (département et administration)** pour l'accueil continu, la prise en charge et les moyens mis à notre disposition pour achever notre formation.

Je remercie tout le personnel de la bibliothèque pour l'accueil et la documentation mise à ma disposition pour achever mon travail.

Mes remerciements vont également à tout le personnel de la division de production (DP) de la région de Hassi R'mel pour l'aide précieuse, leur disponibilité et la prise en charge totale

Je les remercie tous pour les informations et données pratiques nécessaires pour l'étude du gaz naturel. Je remercie vivement messieurs Kara Kamel et chini zine El Abidine des laboratoires de chimie industrielle des modules 0 et 1 pour leur soutien et aide en matière de programmation.

J'exprime mes sincères et vifs remerciements à monsieur Belabaci youcef maitre de conférences au département de mathématique de l'université Ammar Thelidji de Laghouat pour les précieux conseils et aide en matière de modélisation.

Je n'oublierai jamais les étudiants de ma promotion qui m'ont accompagné durant ce pénible parcours, je les remercie tous pour leur soutien moral et encouragement.

Sommaire

	N° pages
Remerciements	
Sommaire	
Sommaire des abréviations	
Introduction générale	
Chapitre I : Equations d'état pour les systèmes industriels	1
A - Introduction	2
B - Historique et chronologie succincte des équations d'états	2
1 – Gaz parfait et théorie cinétiques des gaz	2
2 – Les gaz réels	5
3– Equations d'état et Lois des états correspondants	8
3– 1 : Equations d' état cubiques	9
1 - Equation de Van der Waals	9
2 - Equation de Redlich-Kwong (RK)	10
3 - Equation de Soave (SRK)	11
4 - Equation de Peng –robinson (PR)	12
5 - Equation de Valderama Patel et Teja	13
6 - Equation de michellesen et mollerup (2004)	14
3– 2 : Equations d'état non cubiques	15
1 - Equation du viriél	15
2 - Equation de Benedict Weeb et Rubin (BWR)	16
3 - Equation de Beatty –Brigemann (BB)	16
4 - Equation SBR (SBR)	16
5 - Equation de Carnahan et Sterling	17
3 – 3 : Application aux mélanges	17

Chapitre II : Application des équations d'état à l'étude des propriétés du Gaz naturel. Région de Hassi R'mel (Algérie) 18

II - 1 : Analyse chromatographique 19

A : Introduction et principes de base de la chromatographie 20

A -1 : Séparation par adsorption 21

A -2 : Chromatographie de partage 22

B : Chromatographie ionique 22

B - 1 : Principe 22

B - 2 : Propriétés des échangeurs d'ions 22

C : Chromatographie d'exclusion stérique 23

D : Chromatographie en phase gazeuse CPG 23

D - 1 : Introduction et principe 23

D - 2 : Construction et fonctionnement d'un chromatographe en phase gazeuse 25

II – 2 : Méthode de Cardan Pour la Résolution d'une équation cubique 27

II – 3 : Méthode des grandeurs résiduelles 30

1 – Introduction 31

2 – Enthalpie résiduelle ($\Delta H'$) 31

3– Entropie résiduelle ($\Delta S'$) 33

4 - Energie interne résiduelle($\Delta U'$) 34

II - 4 : Evaluation des Propriétés thermodynamiques 36

1 - Introduction 37

2- Evaluation d'enthalpie 37

3 – Entropie 37

4 - Energie interne 38

5 - Energie libre 38

6 - Enthalpie libre 39

Mesures expérimentales enregistrées par analyse chromatographique en phase gazeuse..... 41

7 - Résultats théoriques de l'équation VdW..... 44

8 - Résultats théoriques de l'équation RK..... 53

9 - Résultats théoriques de l'équation SRK..... 60

10- Résultats théoriques de l'équation PR..... 67

Chapitre III - Développement d'un modèle mathématique pour l'étude du GN 74

III - 1 Introduction..... 75

III - 2 Elaboration du modèle..... 77

III - 3 Evaluation des grandeurs résiduelles..... 78

1 – enthalpie résiduelle 78

2 – entropie résiduelle 80

3 – énergie interne résiduelle..... 81

III – 4 Evaluation des propriétés thermodynamiques..... 83

1- Calcul d'enthalpie..... 83

2 - Calcul d'entropie..... 83

3 - Calcul de L'énergie Interne..... 83

4 - Energie libre (helmholtz energy)..... 83

5- Enthalpie libre (Gibbs énergy)..... 83

III - 5 Résultats et discutions..... 84

Chapitre IV : Comparaison des résultats et Performance des équations 90

Chapitre V : Conclusion générale 102

Tableaux et référence 103

Références bibliographiques..... 108

Sommaire des abréviations

a_i	**Paramètre lié au corps pur i**
a_m	**Paramètre pour le mélange**
AAD	**Average of absolute deviation (moyenne des écarts absolus)**
b_i	**covolume lié au corps pur i**
b_m	**Covolume lié au mélange**
$K_{i,j}$	**coefficient d'interaction binaire entre les molécules i et j**
$V^V(m^3)$	**Volume** $en\ (m^3)$ **de la fraction vapeur du mélange gazeux**
$V^L(m^3)$	**Volume** $en\ (m^3)$ **de la fraction liquide du mélange gazeux**
Z^L	**Facteur de compressibilité de la fraction liquide du mélange gazeux**
Z^V	**Facteur de compressibilité de la fraction vapeur du mélange gazeux**
P_c	**Pression critique**
T_c	**Température critique**
P^s	**Pression de saturation**
M	**Masse molaire (g / mol)**
T_{fs}	**Température de fusion sous pression atmosphérique (K)**
T_b	**Température d'ébullition sous pression atmosphérique (K)**
ω	**Facteur acentrique**
Z_c	**Facteur de compressibilité critique**
ρ^L	**Masse volumique à l'état liquide à la température d'ébullition sous pression atmosphérique et sous cette pression (g/**cm^3)
C_p^0	**Capacité calorifique à l'état de gaz parfait à 298,15K** $(J.mol^{-1}.K^{-1}$
$S^0 = S_0'$	**Entropie à l'état de gaz parfait sous une pression de 0,1 MPa et à 298,15K** $(J.mol^{-1}.K^{-1})$
$\Delta h_f^0 = H_0'$	**Enthalpie de formation à l'état de gaz parfait à 298,15K** $(J.mol^{-1})$
Δh^σ	**Enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition sous pression atmosphérique** $(J.mol^{-1})$
Δg_f^0	**Enthalpie libre de formation à l'état de gaz parfait sous pression de 0,1 MPa et à 298,15 K** $(J.mol^{-1})$

Introduction

- Les propriétés physiques et thermodynamiques des substances pures et leurs mélanges dans des intervalles de températures et de pression sont nécessaires et importantes dans l'industrie gazière telle que la production, le stockage et le transport.

- Les données expérimentales sont toujours préférables, mais bien souvent elles sont manquantes et imprécises dans des conditions particulières telles que les mélanges et les traces d'impuretés. Dans tous les cas l'information reste cruciale et précieuse et cela conduit à l'utilisation des modèles thermodynamiques précieux et performants.

- La modélisation est un outil précieux pour l'acquisition des connaissances Indispensables pour la conception et la construction d'une unité de production et pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales.

- Les hydrocarbures et les fluides non polaires sont modélisés par des équations d'états cubiques à savoir l'équation de Van der Waal (1873), l'équation de Redlich-Kwong (1949), l'équation de Soave et Redlich-Kwong (SRK) de 1972 et l'équation de Peng- Robinson de 1976. Les règles de mélanges complexes sont connues dans le domaine de la thermodynamique appliquée à l'industrie.

- **Dans ce mémoire** nous présentons notre contribution au développent d'un modèle thermodynamique permettant une étude prédictive des propriétés Physiques et thermodynamiques d'un mélange de gaz naturel et notre travail est divisé en cinq chapitres :

Nous avons abordé le **premier chapitre** par une présentation d'une dizaine d'équations d'états avec historiques et chronologies succinctes de leurs développements pour le calcul des propriétés des fluides et des mélanges industriels.

Nous avons présenté dans le **deuxième chapitre** des rappels divers à savoir les principes de base de la chromatographie en phase gazeuse avec description des autres méthodes utilisées dans les procédés de séparation, la méthode de cardan pour la résolution des équations algébriques du troisième degré , la méthode des grandeurs résiduelles et évaluation des propriétés thermodynamiques avec démonstration détaillée de toutes les formules nécessaires pour notre travail. On expose par la suite une série de mesures expérimentales enregistrées par analyse chromatographique en phase gazeuse dans les laboratoires de traitement de gaz du champ gazier de la région de Hassi R'mel et on termine le chapitre par une évaluation des propriétés réelles du mélange gazeux à laide de différentes équations d'état classiques à savoir équations de Van der Waals(VdW) , Redlich-Kwong (RK), Soave et Redlich-Kwong (SRK) et Peng –Robinson (PR).

Le troisième chapitre est consacré au développement d'un modèle mathématique appliqué à la thermodynamique. Nous avons opté pour une modification des paramètres de l'équation de Soave et Redlich- Kwong(SRK) de 1972 avec évaluation détaillée des paramètres et propriétés réelles du mélange gazeux. Le calcul d'équilibre liquide –vapeur (ELV) a été réalisé à l'aide de notre modèle ainsi que les autres équations d'états.

Le fluide de référence est un mélange de gaz naturel du champ gazier de la région de Hassi R'mel (HRM) et dont la fraction dominante est représentée par le méthane (CH4).

Le quatrième chapitre est réservé à la comparaison des résultats et performance des équations en présentant une série de résultats évaluées par les différentes méthodes et comparées aux mesures expérimentales et les résultats de Peng – Robinson avec estimation du pourcentage de la moyenne des écarts absolus (% AAD : $average\ of\ absolute\ deviation$)

On termine par **une conclusion générale** et avec présentation des avantages et inconvénients de notre modèle en proposant des perspectives pour améliorer les performances.

Chapitre I

Equations d'états pour les systèmes industriels

A - Introduction

B - Historique et chronologie succincte des équations d'états

1 – Gaz parfait et théorie cinétiques des gaz

2 – Les gaz réels

3 – Equations d'état pour et Lois des états correspondants

3 – 1 : Equations d' état cubiques

1- Equation de Van der Waals
2- Equation de Redlich-Kwong (RK)
3- Equation de Soave et Redlich-Kwong (SRK)
4- Equation de Peng –Robinson (PR)
5- Equation de Valderama Patel et Teja
6 - Equation de michellesen et mollerup (2004).

3 – 2 : Equations d'état non cubiques

1- Equation du viriel
2- Equation de Benedict Weeb et Rubin (BWR)
3- Equation de Beatty –Brigemann (BB)
4- Equation SBR (SBR)
5- Equation de Carnahan et Sterling

3 – 3 : Application aux mélanges

A - Introduction

Les propriétés thermodynamiques sont primordiales pour la conception et l'optimisation des procédés industriels. Ces systèmes deviennent de plus en plus complexifiés au fil de l'évolution des industries concernées telles que les systèmes organiques issus de la pétrochimie. Actuellement le défi réside dans la modélisation des procédés complexes qui constitue une motivation forte pour le développement des modèles thermodynamiques.

Les équations d'états trouvent leur intérêt dans :

1 - L'aptitude des calculs de l'ensemble des propriétés thermodynamiques et comportement volumétrique des mélanges constituant le gaz.

2 - L'évolution des fonctions thermodynamiques avec la température et la pression

3 - Les équilibres liquides – vapeurs

4 - Le calcul des propriétés impossibles à mesurer d'une façon empirique.

L'étude de ces propriétés intervient dans l'évaluation des quantités d'hydrocarbures renfermées dans les gisements et les volumes récupérables, leur rythme d'exploitation et l'étude de leur écoulement dans les réservoirs ou en surface.

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur les grandes lignes de développement des équations d'états pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels depuis les premières modélisations datant du 19ème siècle

B - Historique et chronologie succincte des équations d'états

Une équation d'état est une équation qui décrit l'état de la matière sous des conditions physiques. Elle nous fournit la relation mathématique entre des fonctions d'états associées à la matière comme par exemple la température T, la pression P et le volume V. Le terme état désigne l'état physique solide, liquide ou gaz et les équations d'états sont primordiales pour la description des propriétés thermodynamiques des fluides.

1 – Gaz parfait et théorie cinétiques des gaz

Se basant sur des observations expérimentales, Robert Boyle en 1662 et Edme Mariotte en 1676 ont développé une équation qui relie la pression P et le volume V d'un gaz quand la température T et la composition de ce gaz, sont gardées constantes.

T = constante : $P_1V_1 = P_2V_2$

Les travaux de jacques Charles en 1787 et joseph-Louis Gay-Lussac en 1808 démontrent que le volume d'une quantité de gaz est directement proportionnel à la température quand la pression P reste constante

à $P = constante$ $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

et de même à $V = constante$ $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

Ces observations combinées sont à l'origine de la première équation d'état connue sous le nom équation des gaz parfaits $PV = RT$

Approche expérimentale d'un gaz parfait

L'état gazeux est l'état le plus simple de la matière et son étude conduit à la définition d'un gaz parfait .

1- **Loi de Boyle et Mariotte** : à température constante, la pression **P** d'une masse donnée **m** de gaz est inversement proportionnelle à celle de son volume.

2- **Loi de Guy- Lussac :** à pression constante **P**, le volume **V** occupé par une masse donnée **m** de gaz est proportionnel à sa température.

3- **Loi d'Avogadro et Ampère :** les volumes **V** égaux de gaz naturel de natures différentes Pris dans les mêmes conditions de température et de pression renferment les mêmes nombres de moles.

En thermodynamique on appelle gaz parfait un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle et Mariotte, de Guy-Lussac et d'Avogadro et Ampère. Le gaz parfait représente un état limite du fluide Réel quand la masse volumique tend vers Zéro ($\rho \longrightarrow 0$) et par abus de langage quand la pression P tend vers zéro (P$\longrightarrow$ 0).

Du point de vue microscopique le gaz parfait satisfait aux deux conditions suivantes :

1- Les molécules de gaz ont des dimensions très petites devant les distances qui les séparent et elles sont assimilables à des points matériels.

2- Les forces d'interactions à distance entre les molécules de gaz sont nulles ce qui signifie que ces molécules se comportent indépendamment les unes des autres.

Equation d'état $P\,V = \begin{cases} RT & pour\ une\ mole \\ NRT & pour\ N\ moles \end{cases}$ ..... **[I-1]**

$$R = \begin{cases} 8{,}314\ jolules\ mol^{-1}\ K^{-1} \\ 1{,}987\ \ cal\ mol^{-1}\ K^{-1} \\ 83{,}145\ atm\ cm^{3}\ mol^{-1}\ K^{-1} \end{cases}$$

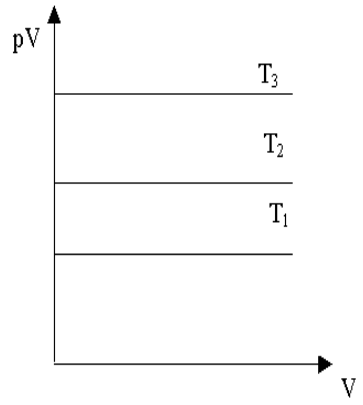

Figure I- 2 : Diagramme d'Amagat pour un gaz parfait

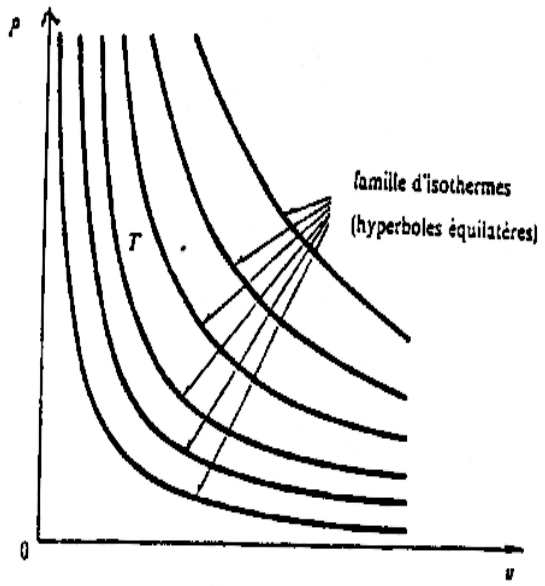

Figure I- 1 : Diagramme de Clapeyron pour un gaz parfait

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de Clapeyron (P, V) et d'Amagat (P, PV).

Pour un gaz parfait, les **isothermes** sont des **hyperboles** d'équation PV = NRT

L'avantage du diagramme d'Amagat est qu'il met bien en évidence les écarts d'un gaz réel par rapport au gaz parfait, surtout aux hautes pressions

2 - : Les gaz réels

Il se distingue d'un gaz parfait par le fait qu'il peut être comprimé pour subir un changement de phase par liquéfaction. Lors de la compression du gaz, le volume diminue fortement mais le comportement dépend fortement de la température.

Si T > T_c :

Le fluide se comprime régulièrement en restant à l'état gazeux (liquéfaction impossible) par contre la loi P (V, T) s'écarte sensiblement de celle d'un gaz parfait.

Si T < T_c :

On observe un début de liquéfaction du gaz pour v = V_G.

En réduisant le volume il se produit une augmentation des interactions et des chocs intermoléculaires. Cette énergie supplémentaire provoque la formation des agrégats stables (Gouttes) qui s'organisent finalement pour former la phase liquide. La partie de gaz liquéfié augmente progressivement alors que le volume molaire diminue

Pour V= V_L la liquéfaction est totale.

Si T = T_C

Le palier de liquéfaction horizontale se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale caractérisé par ces cordonnées critiques (P_C ,T_C , V_C).

L'écart du comportement d'un gaz réel par rapport à la loi des gaz parfaits permet de définir

Un facteur de compressibilité Z : P V = Z R T avec Z ≠ 1 .

Diagrammes du gaz réel

Dans le diagramme de Clapeyron L'allure des isothermes des gaz réels est très différente de celle des gaz parfaits.

Ce diagramme a plusieurs particularités :

La courbe de saturation (ou enveloppe diphasique) est composée de deux courbes.

La courbe de bulle (vaporisation) et la courbe de Rosée qui se rejoignent au niveau du point **critique (C).** Au point critique l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

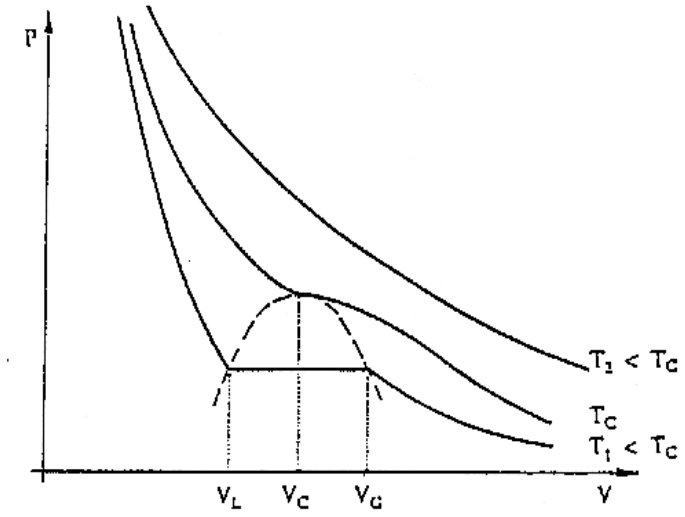

Figure I- 3 : Isothermes d'un fluide réel

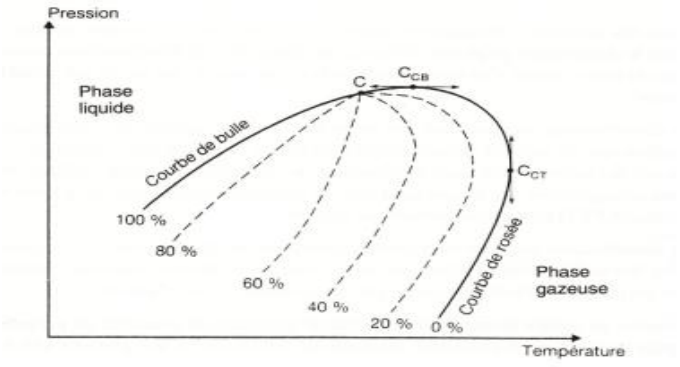

Figure I- 4 : Diagramme de phases

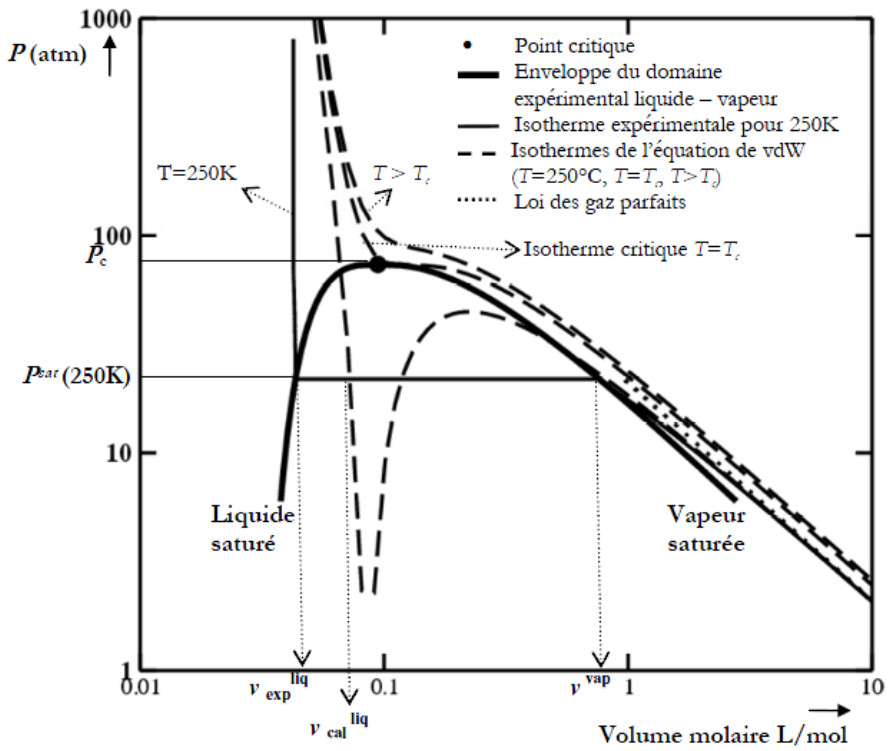

Figure I- 5 : Diagramme de Clapeyron du dioxyde de carbone CO_2

3 – Equations d'état et Lois des états correspondants

Les variables de pression P, volume V, température absolue T et composition sont liées En désignant respectivement par $n_{1,}n_2 \ldots\ldots n_i$ le nombre de moles des constituants 1,2…..i

Et pour $n_i = 1$ l'équation d'état devient f (P , $V, T) = 0$

Lois des états correspondants

F $(P_r, V_r, T_r) = 0$ avec $P_r = \frac{P}{P_c}$, $V_r = \frac{V}{V_c}$ et $T_r = \frac{T}{T_c}$ qui désignent respectivement

La pression réduite, volume réduit et température réduite. La loi des états correspondant ne s'applique qu'aux constituants dont la molécule est sphérique et apolaire.

a - Gaz réels à molécules sphériques (Gaz rares , méthane)

1867

Pour tenir compte de la transition liquide – vapeur des gaz réels Hirn a modifié l'équation des gaz parfait en proposant en 1867 la relation suivante :

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

Ou le covolume b représente la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la présence des autres molécules, rendant ainsi de l'impossibilité de réduire à zéro le volume réellement occupé par la matière. La pression interne π est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules à courtes distance.

1870

Johannes van der Waals constate que le facteur de compressibilité Z ne dépend que des paramètres réduits. Cela est à l'origine de la loi des états correspondants :

Toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites $(P_{r,}, T_r)$ ont le même facteur de compressibilité Z ou autrement dit : les écarts aux lois des gaz parfaits (ou grandeurs résiduelles) ne dépendent que des coordonnées réduites.

b - Gaz réels à molécules non sphériques

Pour des molécules non sphériques il y'a déviation par rapport à la loi des états correspondant d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui est le facteur acentrique de PITZER :

$$\omega = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} - 1 \quad \text{avec} \quad P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c}$$

3 – 1 : Equations d' état cubiques

1873

Johannes van der Waals démontre que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire

1 - Equation de Van der Waals ……. [I-2]

$$\mathbf{P} = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} a = \frac{27}{64}\frac{R^2 {T_c}^2}{P_c} \\ b = \frac{1}{8}\frac{R\,T_c}{P_c} \end{cases}$$

elle comporte deux termes correctifs qui la différencie de l'équation d' état d' un gaz parfait.

1 - Terme attractif : $\frac{a}{V^2}$

Il correspond à la pression interne ou pression de cohésion, il tient en compte des forces d'attraction intermoléculaires.

2 - Terme répulsif : $\frac{R\,T}{V-b}$

b (covolume) : il représente le volume occupé par une mole quand la pression P tend vers l'infini (P⟶ ∞) . il résulte des forces de répulsion qui se manifestent lorsque les molécules se rapprochent en s'opposant à leur interpénétration.
Le terme V- b est appelé volume moléculaire effectif dans la contribution de répulsion

Hormis son caractère historique l'équation de Van der Waals n'est pas quantitativement précise. Par exemple elle prédit une valeur pour le facteur de compressibilité critique $Z_c = \frac{P_c\,V_c}{R\,T_c}$ = 3/8 = 0,375 pour tous les fluides, par contre Les valeurs expérimentales de Z_c pour différents hydrocarbures varie entre de 0,24 à 0,29. De même les pressions de saturation prédîtes sont incorrectes.

1949

Redlich et Kwong (RK) ont proposé une modification empirique du terme attractif de Van der Waals (VdW) en introduisant une variation du paramètre a avec la température.

2 - Equation de Redlich- Kwong (R K) (1949) …….. [I-3]

$$\mathbf{P} = \frac{\boldsymbol{R\,T}}{\boldsymbol{V-b}} - \frac{\boldsymbol{a(T)}}{\boldsymbol{V(V+b)}} \qquad \text{avec} \qquad a(T) = \frac{a_c}{\sqrt{T_r}}$$

$$a_c = 0.42748\,\frac{R^2\,T_c^2}{P_c}$$

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

L'équation (RK) est plus précise que l'équation de VdW notamment pour la phase vapeur mais n'apporte pas d'amélioration significative dans le calcul des équilibres liquide –vapeur Elle est adéquate pour le calcul des propriétés des gaz dans un intervalle de température et de pression réduites hors de la région critique

1964

Wilson a apporté des modifications sur l'équation en introduisant le facteur acentrique de PITZER (ω) dans le terme attractif par l'étude de la variation du comportement des fluides à différentes températures réduites

1972

Soave a suivi l'idée de Wilson en introduisant une fonction $\alpha = f(T, \omega)$ qui dépend de la température T et du facteur acentrique ω. L'équation de Soave - Redlich- Kwong (SRK) de 1972 est encore une des plus utilisées dans les problèmes industriels .Mais elle conserve la même valeur du facteur de compressibilité critique $Z_{c\,=\,0{,}333}$ qui reste trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales. Donc il y'a un écart important dans le calcul des volumes molaires

3 - Equation de Soave et Redlich- Kwong (SRK) 1972 ……... [I-4]

$$\mathbf{P} = \frac{\boldsymbol{R\,T}}{\boldsymbol{V-b}} - \frac{\boldsymbol{a(T)}}{\boldsymbol{V(V+b)}}$$ avec $a\,(T) = a_c\,\alpha(T_r)$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m\ \left(1 - \sqrt{T_r}\,\right)\right]^2$$

$$m = 0{,}480 + 1{,}574\omega - 01 - 0{,}176\,\omega^2$$

T_r : *température réduite*

ω : *facteur acentrique*

a_c *et b sont éxprimés de* même *que l'équation de Redlich KWONG (RK)*

1976

Peng – Robinson a proposé une nouvelle équation en modifiant le terme attractif dans le but de répondre aux besoins suivants :

- Exprimer les paramètres en fonction des propriétés critiques et du facteur acentrique.
- Reproduire des résultats raisonnables au voisinage du point critique et plus particulièrement pour le calcul du facteur de compressibilité et de la densité liquide.
- L'équation doit être applicable pour tous les calculs des propriétés des fluides dans les procédés de gaz naturel

4 - Equation de Peng – Robinson (PR) (1976) …… [I-5]

$$\boldsymbol{P = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}}$$

$$a = 0{,}45724\ \frac{R^2 T_C^2}{P_c}\,\alpha(T_r)$$

$\alpha(T_r)$ est calculée de la même façon que l'équation de soave

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m\ \left(1 - \sqrt{T_r}\ \right)\right]^2$$

$$m = 0{,}37464 + 1{,}54226\ \omega - 0{,}26992\ \omega^2$$

$$b = 0{,}0778\ \frac{R\ T_c}{P_c}$$

Les équations de Soave et Redlich Kwong (SRK), et Peng Robinson sont très largement utilisées dans les modèles de simulation en traitement et production du gaz naturel. Ces équations sont exprimées en fonction des paramètres réduits des équations des états correspondants.

Pour une température et pression fixées, le calcul du volume molaire fait intervenir la résolution d'une équation cubique.

Pour T< T_c avec T fixée il existe une seule et unique pression de saturation P^s pour laquelle deux phases peuvent coexister et Pour cette valeur P^s l'équation cubique admet trois racines réelles :

1- La plus petite des trois racines correspond au volume molaire de la phase liquide.
2- La plus grande racine correspond au volume molaire de la phase vapeur.

Leurs avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (Coordonnées critiques et facteur acentrique) et elles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide – vapeur pour les hydrocarbures qui sont particulièrement importants pour la conception des procédés.

Cependant ces équations présentent d'importantes limitations par exemple : les densités liquides ne sont pas correctement évaluées et les paramètres ne sont pas adéquats pour les fluides non hydrocarbures notamment les fluides polaires.

5 - Equation de Valderama –Patel et Teja (VPT) (1990) …… [I-6]

$$\mathbf{P} = \frac{\boldsymbol{R\,T}}{\boldsymbol{V-b}} - \frac{\boldsymbol{a}}{\boldsymbol{V^2+(b+c)V-bc}} \quad \textbf{avec}$$

$$a = a_c\,\alpha$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \Omega_b \frac{R\,T_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + m\ \left(1 - \sqrt{T_r}\,\right)\right]^2$$

$$\Omega_a = 0{,}66121 - 0{,}76105\,Z_c$$

$$\Omega_b = 0{,}02207 + 0{,}20868\,Z_c$$

$$m = 0{,}462823 + 3{,}5830\,\omega\,Z_c + 8{,}1817(\omega\,Z_c)^2$$

6 - Equation de michellesen et mollerup (2004). ……. **[I-7]**

$$\boldsymbol{P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c\,\alpha(T_r)}{(V+\delta_1 b)(V+\delta_2 b)}}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad , \quad a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{et} \quad \Omega_b - \Omega_a = -0{,}34$$

Pour le méthane $\delta_1 = \delta_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ et l'équation (1) devient

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c\,\alpha(T_r)}{\left(V+\frac{b}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$b = 0{,}079246\ \frac{RT_C}{P_C}$$

$$a_c = 0{,}421875\ \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

Au point critique :

Le facteur de compressibilité = 0,329 et le coefficient de fugacité = 0,6640

$$\alpha(T_r) = \begin{cases} 1 + m\left(1-\sqrt{T_r}\right)^2 \\ \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2} + \frac{b_3}{T_r^3} \end{cases}$$

$$b_1 = 0{,}25(12 - 11m + m^2)$$

$$b_2 = 0{,}5(-6 + 9m - m^2)$$

$$b_1 = 0{,}25(4 - 7m + m^2)$$

m : paramètre déterminé par une corrélation de la pression de vapeur des corps purs

m = 0,4857 + 1,6308 ω – 0,2089 ω^2

avec ω : facteur acentrique compris entre - 0,216 et 0,8764.

3 -2 : Equations d'état non cubiques

Ce sont des équations d'état d'ordre supérieures à trois qui font intervenir un nombre accru de paramètres en vue d'augmenter la précision des calculs

1 - Equation du Viriel ..... [I-8]

L'équation d'état du viriel est un développement polynomial infini en pression ou en densité, cette équation a été proposée en premier par Thiesen en 1885.

Elle est obtenue par le développement en série de Taylor en $\frac{1}{v}$ de la fonction $Z = \frac{P\,v}{RT}$

$$Z = \frac{P\,v}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots$$

On applique la règle de troncature à l'ordre deux on obtient :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}$$

$B\ et\ C$ Sont appelés respectivement second et troisième coefficient du viriel.

$$Z = \frac{P\,v}{R\,T} = \begin{cases} = 1 & si\ \ gaz\,parfait \\ < 1 & si\ \ fluide\,réel \end{cases}$$

$$Z = \begin{cases} 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \\ 1 + B'P + C'P \end{cases} \quad \text{avec } B = \frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{v}\right)},\ B' = \frac{B}{R\,T} \ \text{ et } \ C' = \frac{C - B^2}{R^2\,T^2}$$

2 - Equation de Bénédict Webb et Rubin (BWR) …… **[I-9]**

C'est une dérivée de l'équation du viriel, fréquemment utilisée pour représenter les propriétés de la phase gazeuse aux pressions modérées.

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{RT\rho_M} + \left(\boldsymbol{B_0\, RT} - \boldsymbol{A_0} - \frac{\boldsymbol{C_0}}{\boldsymbol{T^2}}\right) \boldsymbol{\rho_M^2} + \left(\boldsymbol{bRT} - \boldsymbol{a}\right) \boldsymbol{\rho_M^3} + \boldsymbol{a\alpha\rho_M^6} + \frac{\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{T^2}}\, \boldsymbol{\rho_M^3} \left(\mathbf{1} + \boldsymbol{\gamma\rho_M^2}\right) \boldsymbol{e^{-\gamma\rho_M^2}}$$

avec $\boldsymbol{\rho_M} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{V}}$ inverse du volume molaire

A_0 , B_0 , C_0 a, α, C et γ dépendent de la nature du constituant étudié.

3 - Equation de Beatty Brigemann …… **[I-10]**

$$\left(\boldsymbol{P} + \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{V^2}}\right) = \frac{\boldsymbol{RT}}{\boldsymbol{V^2}} \left(\mathbf{1} - \boldsymbol{\varepsilon}\right)\left(\boldsymbol{V} + \boldsymbol{B}\right)$$

A= $A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right)$, $B = B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)$ et $\varepsilon = \frac{C}{VT^3}$

a,b,c,A_0, B_0 ont des valeurs différentes selon les gaz .

4 - Equation SBR …….. **[1-11]**

$$P = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}\left(1 - \gamma\frac{b}{V} + \delta\frac{b^2}{V^2}\right)$$

5 - Equation de carnahan et starling …….. **[I-12]**

$$Z_{Répulsion} = \frac{PV}{R\,T} = \frac{1+\xi+\xi^2-\xi^3}{(1-\xi)^3}$$

$\xi = \frac{V^0}{V}$ avec

V^0 : volume occupé par les molécules considérées comme des sphères dures.

V : volume total

3 –3 : Application aux mélanges

Les équations décrites précédemment peuvent être étendues aux mélanges à condition de pouvoir relier les paramètres de ces équations appliqués aux mélanges à ceux des corps purs . Dans le cas des équations dérivées de l'équation de Van der Waals (RK, SRK et PR) les règles de mélanges sont données par les formules suivantes.

$$\boldsymbol{a_m = \sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} y_i\, y_j \sqrt{a_i a_j}\ (1-K_{ij})}$$

$$\boldsymbol{b_m = \sum_{i=1}^{n} b_i y_i}$$

…… **[1-13]**

$\boldsymbol{a_i}$	Paramètre d'attraction lié au corps pur i dans l'équation utilisée
$\boldsymbol{a_m}$	Paramètre pour le mélange
$\boldsymbol{b_i}$	Paramètre (covolume) lié au corps pur i
$\boldsymbol{b_m}$	Paramètre (covolume) pour le mélange
$\boldsymbol{K_{i,j}}$	coefficient d'interaction binaire entre les molécules i et j
$\boldsymbol{y_i\ et\ y_j}$	Fractions molaires dans le mélange des substances i et j

Chapitre II

Application des équations d'état à l'étude des propriétés du Gaz naturel

Région de Hassi R'mel (Algérie).

Dans ce chapitre nous présentons des rappels divers à savoir les principes de base de la chromatographie en phase gazeuse avec description des autres méthodes utilisées dans les procédés de séparation, la méthode de cardan pour la résolution des équations algébriques du troisième degré , la méthode des grandeurs résiduelles et évaluation des propriétés thermodynamiques avec démonstration détaillée de toutes les formules nécessaires pour notre travail. On expose par la suite une série de mesures expérimentales enregistrées par analyse chromatographique en phase gazeuse dans les laboratoires de traitement de gaz du champ gazier de la région de Hassi R'mel et on termine le chapitre par une évaluation des propriétés réelles du mélange gazeux à laide de différentes équations d'état classiques à savoir équations de Van der Waals (VdW), Redlich-Kwong (RK), Soave et Redlich-Kwong (SRK) et Peng –Robinson (PR).

II - 1 : Analyse chromatographique

II - 1 : Analyse chromatographique

A : Introduction et principes de base de la chromatographie

A -1 : Séparation par adsorption

A -2 : Chromatographie de partage

B : Chromatographie ionique

B - 1 : Principe

B - 2 : Propriétés des échangeurs d'ions

C : Chromatographie d'exclusion stérique

D : Chromatographie en phase gazeuse CPG

D - 1 : Introduction et principe

D - 2 : Construction et fonctionnement d'un chromatographe en phase gazeuse

II – 1 : La Chromatographie

A : Introduction et principes de base de la chromatographie

C'est une technique qui permet de séparer les composants d' un mélange à analyser grâce à leurs migrations différentielles le long d'un dispositif séparateur .

Le dispositif séparateur est une colonne chromatographique de forme variable suivant les conditions de mise en œuvres du procédé analytique , elle peut avoir la forme d 'un cylindre plus ou moins long ou d'un parallépipède très aplati .

Le dispositif séparateur est constitué de deux phases :

I. Une phase granulaire qui est la phase fixe ou stationnaire
II. Une phase (liquide ou gazeuse) qui est la phase mobile dans laquelle baignent les granules de la phase fixe.

La migration différentielle des différentes substances du mélange à analyser résulte de l'aptitude de chacune d'elles à se répartir différemment entre les phases fixe et mobile du dispositif séparateur , la mobilité chromatographique des substances et leur position dans le tube séparateur est fonction des valeurs de répartition entre les deux phases.

pour un couple donné de phase fixe et mobile chaque substance (i) est caractérisée par un coefficient appelé coefficient de répartition entre les deux phases qui exprime le rapport des concentrations de cette substance dans les phases fixe et mobile (CF_i , Cm_i)

$$K_i = \frac{CF_i}{Cm_i}$$

Le fluide mobile qui progresse dans la phase fixe provoque des perturbations successives de l'équilibre de répartition entre phases, cet équilibre est rétabli par affinité des substances chromatographiques pour la phase fixe.

En chromatographie sur colonne : le fluide mobile progresse par gravité ou par différence de pressions (pompe)

En chromatographie de surface : la phase mobile progresse par capillarité entre les grains et les fibres de la phase fixe.

Pour les chromatographies sur colonne le mélange des substances soumis au processus séparateur est introduit à l'origine du dispositif sous forme de zones fixes ou dans l'autre cas il s'agit de petites taches, Pour ceci un petit volume de substance à séparer est déposé au sommet de la colonne ou à l'extrémité de la surface chromatographique. Après passage d'une quantité convenable de la phase mobile appropriée les substances contenues dans la zone seront séparées le long du dispositif séparateur dans la direction de progression de la phase mobile soit sous forme de zones successives ou de taches successives. cette étape de chromatographie est désignée sous le nom de **développement de chromatogramme** et pour recueillir les substances séparées on procède à leur élution hors du dispositif séparateur grâce à une phase mobile appelé **éluant** .

La phase mobile utilisée peut être de même nature (élution simple) ou de nature différente

Souvent plusieurs phases mobiles successives de natures différentes sont utilisées (élution par étapes) et dans certains cas c'est une phase mobile continuellement variable qui est employée (élution) par gradient du pouvoir éluant.

Les substances séparées sous forme de zones ou de taches distinctes sont mise en évidence :

- Soit à la sortie de la colonne chromatographique (chromatographie en phase gazeuse ou liquide)
- Soit sur le dispositif séparateur lui-même grâce à l'emploi de réactif homogène
- Soit directement sur le dispositif séparateur si les substances chromatographiques sont colorées.

Dans chaque méthode de chromatographie on retrouve les mêmes principes :

Les substances à séparer sont réparties entre deux phases : une Phase mobile (liquide ou gazeuse) et une Phase stationnaire (solide ou liquide). D'après leurs affinités les substances en solutions sont plus ou moins retenues par la phase stationnaire ce qui rend possible leur séparation.

Il existe deux mécanismes fondamentaux de séparation :

1- Séparation par adsorption
2- Séparation par partition (ou de partage)

A-1 : Séparation par adsorption :

La substance se trouvant dans la phase mobile liquide ou gazeuse est adsorbée à la surface d'une phase stationnaire solide. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules du soluté de liaisons de Van der Waals (liaisons de type électrostatiques de faible intensité) avec des énergies d'interaction variant entre 5 et 40 kjoules / mole.

Par le flux de la phase mobile la substance adsorbée sur la phase stationnaire est partiellement redissoute puis plus ou moins adsorbée et ainsi de suite, le processus forme un équilibre qui dépend de la nature de la phase stationnaire, de la solubilité de la substance dans la phase mobile et de la capacité de la substance d'être absorbée.

Remarque :

- **a-** La phase stationnaire est un agent adsorbant insoluble dans la phase mobile Sa capacité d'adsorption dépend de sa surface et de son activité.
- **b-** La phase mobile est un liquide ou un gaz, elle est appelée éluant pour les liquides et gaz et de plus elle doit être chimiquement inerte vis à vis de l'échantillon à séparer.

A-2 : Chromatographie de partage

Elle est fondée sur la différence de solubilité des substances à séparer dans deux fluides parfaitement miscibles.

- Un des fluides est un liquide retenu sur un support inerte et constitue la phase stationnaire.
- L'autre (liquide ou gaz) est en déplacement et constitue la phase mobile.

Le facteur principal qui intervient est le coefficient de partage entre chaque phase.

Un autre facteur qui intervient est la polarité de la phase :

Si la phase mobile est polaire, on parle alors de chromatographie de partage à polarité de phase inversée.

Si la phase stationnaire est polaire ou très polaire on parle alors de chromatographie de phase normale.

B : Chromatographie ionique

B - 1 ; Principe

La phase mobile est une solution tampon aqueuse et la phase stationnaire est constituée de polystyrènes sous forme de sphères de quelques micromètres de diamètres. Ces deux phases permettent l'échange ionique dans la phase mobile.

La séparation repose sur le coefficient de distribution ionique entre les deux phases.

Les échangeurs ioniques sont des macromolécules insolubles portant des groupements ionisables qui ont la propriété d'échanger de façon réversibles certains de leurs ions au contact des autres ions provenant d'une solution.

B - 2 : Propriétés des échangeurs d'ions :

Le support peut être minéral mais le plus souvent organique (Résine).

Les groupements fonctionnels chargés de résine sont fixés par covalence sur le support

On distingue :

Les résines cationiques Rés $G^- / X^+ \longrightarrow Rés\ G^- / Cation + X^+$

Les résines anioniques Rés $G^+/Y^- + Anions \longrightarrow$ Rés $G^+/Anion + Y^+$

Les groupements fonctionnels des résines cationiques sont classés en fonction de leurs aptitudes à l'ionisation :

1- Résines cationiques fortes à groupements sulfoniques :
   Rés - $So_3{}^-/H^+$ (Résines sous forme acide)
   Rés - $So_3{}^-/Na^+$ (Résine sous forme sodique)

2- Résines cationiques intermédiaires à groupements phosphoriques :
   Rés - $H_2Po_4^-/H^+$ et Rés -$H_2Po_4^-/Na^+$

3- Résines cationiques faibles à groupements carboxyliques
   Rés - $CH_2\ COO^-/H^+$ et Rés - $CH_2\ COO^-/Na^+$

4- Résines cationiques très faibles à groupement phénol ionisables en milieux alcalins
   Rés - o^-/H^+ et Rés - o^-/Na^+

les groupements fonctionnels des résines anioniques :

1- Résines anioniques fortes à groupement aminés quaternel et tertiaires
2- Résines anioniques faibles à groupements aminés secondaires

C : Chromatographie d'exclusion stérique

La phase stationnaire est un polymère poreux dont les pores ont des dimensions choisies en rapport avec la taille des espèces à séparer.

D : Chromatographie en phase gazeuse CPG

D -1 : Introduction et principe

Elle utilise comme son nom l'indique une phase mobile gazeuse. Les échanges se font entre ce gaz et un support solide imprégné de liquide qui constitue avec lui la phase stationnaire.

En pratique on utilise comme phase mobile : l'hélium (He), l'hydrogène H2, l'azote (N2) et l'argon.

Le mélange à analyser est introduit dans le circuit gazeux par brusque vaporisation dans la chambre d'injection, le tampon de vapeur formé circule dans la colonne au contact de la phase stationnaire, il se fixe sur les premières sections puis le gaz vecteur l'entraine progressivement sur les sections suivantes et en même temps la séparation commence à se produire. Seuls les gaz, les liquides et solides volatiles peuvent être analysés par CPG

On distingue deux types de CPG :

1- Chromatographie gaz –liquide :
La phase stationnaire est un support imprégné de liquide capable de solubiliser le soluté, ce dernier est partagé entre le gaz vecteur et la phase stationnaire donc il s'agit d'une séparation par partage.

2- Chromatographie gaz – solide :
Les solutés sont en équilibres entre la phase gazeuse et la surface du solide, elle est équivalente à une chromatographie d'adsorption.

D - 2 : Construction et fonctionnement d'un chromatographe en phase gazeuse

Schématiquement il comporte cinq parties :

1- Une source de gaz
2- Une chambre d'injection
3- Un four dans lequel se trouve placée une colonne

4 et 5 : un détecteur couplé à un enregistreur.

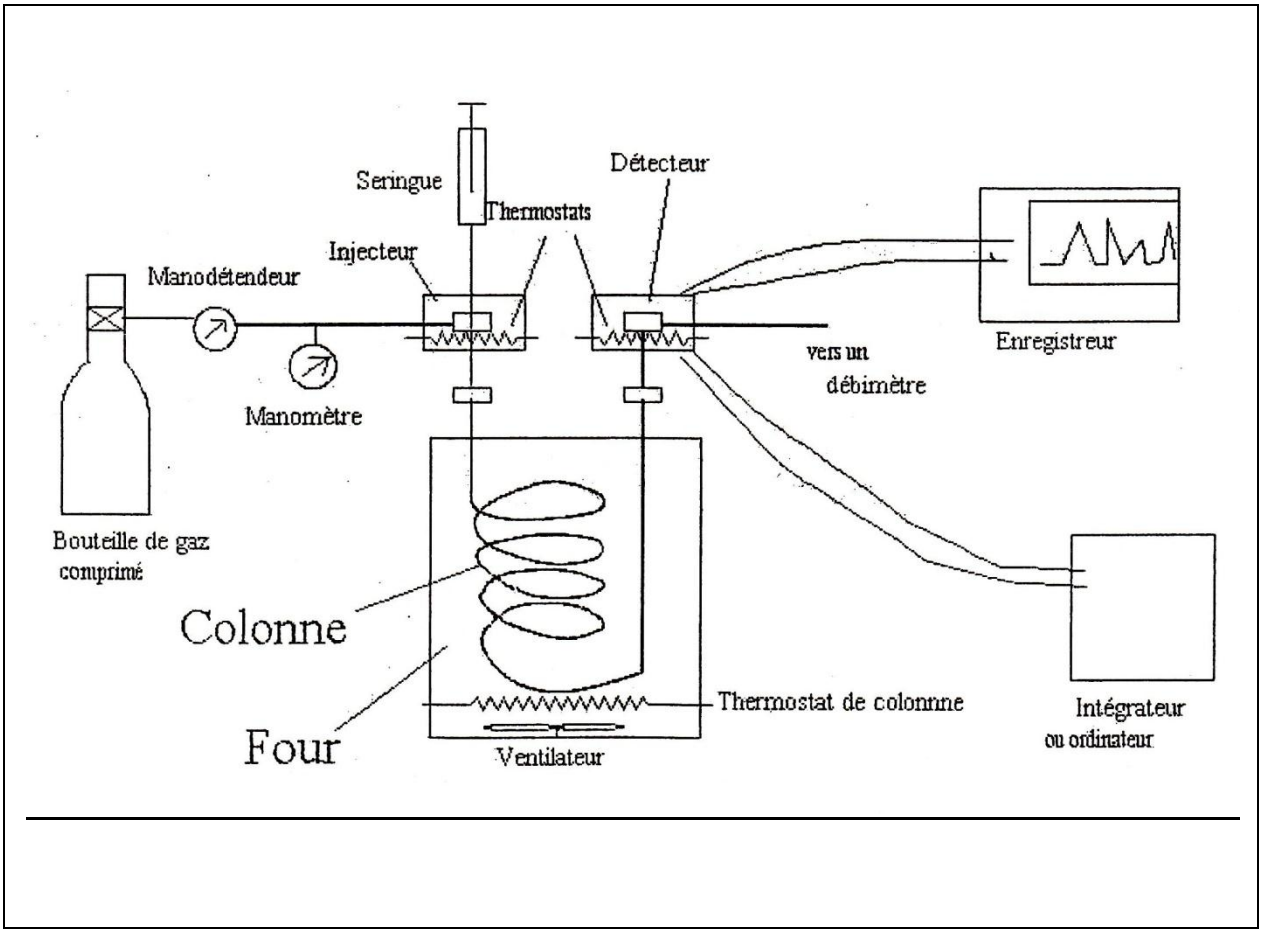

Figure II - 1 : Construction et fonctionnement d'un chromatographe en phase gazeuse

1 – source de gaz :

Elle constitue la phase mobile (gaz porteur ou gaz vecteur) et conservée sous pression dans des bonbonnes métalliques, le gaz passe dans des détendeurs métalliques qui permettent d'obtenir des pressions variant entre 0,2 à 4 bars. La qualité de la séparation dépend du débit de ce gaz et il existe des régulateurs qui permettent de choisir et de contrôler la vitesse de passage désirée de cette phase mobile.

Les gaz utilisés sont : N_2, H_2, He, l'argon et ils doivent répondre aux critères suivants :

1- très grande pureté
2- inertie vis-à-vis des substances à séparer
3- très faible viscosité
4- compatibles avec le système de détection.

2 – la chambre d'injection : elle possède une double fonction

1- elle provoque la volatilisation instantanée de l'échantillon introduit.
2- elle assure un mélange homogène de la vapeur néoformée et du gaz vecteur.

3 – le four : il est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée, fréquemment on lui adjoint un système de programmation qui permet d'augmenter progressivement la température en fonction du temps durant une chromatographie et améliore très efficacement la séparation.

4 – la colonne : Les colonnes classiques sont en cuivre, aluminium, acier inox et en verre

On distingue les colonnes remplies et les colonnes capillaires :

Colonnes remplies : L=1- 8 m, Diamètre = 2-6 mm, en métal ou en verre enroulée sur elles-mêmes diatomée (silice et carbone graphité) et la séparation se fait selon le mécanisme de partage.

Colonnes capillaires : elles offrent les moyens de séparation les plus rapides et les plus efficaces

5 - Les détecteurs :

Ils sont classes en deux grandes catégories

1- les détecteurs dont la réponse est proportionnelle à la concentration de l'échantillon dans le gaz vecteur (catégorie C)
2- les détecteurs dont la réponse est proportionnelle au débit de l'échantillon passant dans le détecteur (catégorie M)

Placés à l'extrémité d'une colonne ils permettent de déceler la présence d'une substance dans un gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Ces substances modifient les propriétés physiques ou chimiques du gaz et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques puis amplifiés et transcrits en graphiques par l'enregistreur. Les tracés obtenus correspondent aux variations des concentrations et en l'absence de substance il n'y'a aucun signal électrique (ligne continue ou ligne de base).

II – 2 : Méthode de Cardan Pour la Résolution d'une équation cubique

II – 2- 1 : Introduction :

C'est une méthode mathématique classique qui permet de calculer les racines d'une équation algébrique du troisième degré de la forme: $y^3 + ay^2 + by + c = 0$. d'après théorème fondamental de l'algèbre tout polynôme admet au moins une racine et le calcul de ces racines s'obtient au moyen des racines carrées et cubiques de ses coefficients.

II – 2-2 : Méthode de Cardan

Soit l'équation générale du troisième degré : $y^3 + ay^2 + by + c = 0$ …….. [II-1]

Une première méthode qui s'applique quelques soient les valeurs des coefficients est la méthode de cardan.

On pose : $y = x - \frac{a}{3}$ …….. [II-2]

On remplace dans l'équation (1) $\left(x - \frac{a}{3}\right)^3 + a\left(x - \frac{a}{3}\right)^2 + b\left(x - \frac{a}{3}\right) + c = 0$

et on obtient $x^3 + px + q = 0$ ……..... [II-3]

avec $p = b - \frac{1}{3}a^2$ et $q = \frac{2}{27}a^3 - \frac{ab}{3} + c$

D'après théorème fondamentale de l'algèbre l'équation (3) admet trois racines complexes. Soit x_0 l'une de ces racines, introduisons une inconnue auxiliaire u et on considère le polynôme $f(u) = u^2 - x_0\, u - \frac{p}{3}$

Cet équation possède deux racines complexes $\alpha\ et\ \beta$ avec

$$\alpha + \beta = x_0 \quad \text{……..... [II-4]}$$

$$\alpha\,\beta = -\frac{p}{3} \quad \text{……... [II-5]}$$

Portons dans (3) l'expression (4) de la racine x_0 nous obtenons

$$(\alpha + \beta)^3 + p(\alpha + \beta) + q = 0 \qquad ou\ encore$$

$$\alpha^3 + \beta^3 + 3\alpha\,\beta(\alpha + \beta) + p(\alpha + \beta) + q = 0$$

$$\alpha^3 + \beta^3 + (3\alpha\,\beta + p)(\alpha + \beta) + q = 0$$

Or il s'ensuit d'après (5) $\alpha\,\beta = -\frac{p}{3} \implies 3\alpha\,\beta + p = 0$ alors

$$\alpha^3 + \beta^3 = -q \quad \text{……. [II-6]}$$

D'autre part il découle de (5) $\alpha^3\beta^3 = -\frac{p^3}{27}$ …… [II-7]

Les égalités (6) et (7) montrent que α^3 et β^3 sont racines de l'équation du deuxième degré à coefficient complexes $Z^2 + qz - \frac{p^3}{27} = 0$ ……... [II-8]

$$Z^2 + qz - \frac{p^3}{27} = \left(Z + \frac{q}{2}\right)^2 - \left(\frac{q}{2}\right)^2 - \frac{p^3}{27} = 0 \Longrightarrow \left(Z + \frac{q}{2}\right)^2 = \frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27} \Longrightarrow$$

$$Z + \frac{q}{2} = \mp \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}} \quad \text{alors} \quad Z = -\frac{q}{2} \mp \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}$$

$$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \quad \text{et} \quad \beta = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \quad \text{…… [II-9]}$$

Nous sommes conduit à la relation dite formule de cardan qui exprime les racines de l'équation (3) par les coefficients au moyen de racines carrés et cubiques.

$$x_0 = \alpha + \beta = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt[2]{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \quad \text{…… [II-10]}$$

II – 3 : Méthode des grandeurs résiduelles

1 – Introduction

2 – Enthalpie résiduelle $(\Delta \boldsymbol{H}')$

3 – Entropie résiduelle $(\Delta \boldsymbol{S}')$

4 - Energie interne résiduelle $(\Delta \boldsymbol{U}')$

1 - Introduction :

Nous avons appliqué une méthode générale pour le calcul des propriétés des gaz et des vapeurs qui fait appel aux fonctions dites fonctions résiduelles ou grandeurs résiduelles définies de la manière suivante :

$\Delta \boldsymbol{M}' = \boldsymbol{M}' - \boldsymbol{M}$ avec $\boldsymbol{M}'$ désigne toute propriété thermodynamique extensive

$\Delta \boldsymbol{M}'$ est la différence entre $\boldsymbol{M}'$ qui désigne la valeur de la propriété considérée à l'état d'un gaz parfait et $\boldsymbol{M}$ qui représente la propriété réelle à la même température et la même pression. L'utilisation des fonctions résiduelles permet la conversion dans un sens ou dans un autre entre propriétés des gaz parfaits et gaz réels.

Enthalpie, entropie et énergie interne résiduelles

2 – enthalpie résiduelle $(\Delta H')$ **:** C'est la différence entre l'enthalpie considérée à l'état d'un gaz parfait et l'enthalpie réelle dans les mêmes conditions de température et de pression. Son expression est donnée par la formule suivante :

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP \quad \text{[II-11]}$$

Preuve

$\Delta H' = H' - H$ avec $H = H(T,P)$

$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad \text{[II-12]}$$

a - Calcul de $\left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T$

à l'état d'un gaz parfait on a $dH' = C_P * dT$

$$\grave{a}\ T\ constante\ on\ a\ \ dT = 0\ \ alors\ \ dH' = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T = 0$$

L'équation [II-12] devient $\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ ..... [II-13]

b - Calcul de $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

Equation de maxwell : $dH = TdS + VdP$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}\, dP \quad \text{[II-14]}$$

$$H = H(T,P) \Longrightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

L'équation [II-14] devient :

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT\right] - \frac{V}{T}\, dP$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = M\, dP + N\, dT$$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ est une forme différentielle totale exacte $\Longrightarrow \frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\partial N}{\partial P}$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{T^2}$$

$$\frac{\partial N}{\partial P} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}\right)$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\partial N}{\partial P} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}\right) \Longrightarrow -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{V}{T^2} = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad \text{[II-15]}$$

L'équation [II-13] devient : $\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V$

$$\Delta H' = \int_{P_1}^{P_2} -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP \quad \text{[II-16]}$$

et quand $P_1 \to 0$ on obtient :

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP \qquad avec\ T\ constante$$

Cqfd

Cqfd : ce qu'il fallait démontrer.

3 - entropie résiduelle $(\Delta S')$ **:** c'est la différence entre l'entropie considérée à l'état d'un gaz parfait et l'entropie réelle dans les mêmes conditions de température et de pression, son expression est donnée par la formule suivante :

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP \quad \text{[II-17]}$$

Preuve

$$\Delta S' = S' - S$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S'}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{[II-18]}$$

a - Calcul de $\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T$

Equation de maxwell : $dH' = TdS' + V'dP$

$$dS' = \frac{dH'}{T} - \frac{V'}{T}\, dP$$

Or à l'état d'un gaz parfait on a $dH' = C_P * dT$

$$dS' = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V'}{T}\, dP$$

$S' = S'(T,P) \Longrightarrow dS' = \left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_P dT$ alors

$\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T dP = -\frac{V'}{T}\, dP$ *et* $\left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_P dT = C_p \frac{dT}{T}$

à T *constante on a* $dT = 0$ *alors* $dH' = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial S'}{\partial T}\right)_P dT = C_p \frac{dT}{T} = 0$

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T dP = -\frac{V'}{T}\, dP$$

$PV' = RT \Longrightarrow \frac{V'}{T} = \frac{R}{P}$ on obtient $\left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T = -\frac{V'}{T} = -\frac{R}{P}$ ..... [II-19]

b - Calcul de $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ $dH = TdS + VdP$ on calcule de cet équation $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$ (Voir équation [II-15] du paragraphe enthalpie résiduelle)

Alors

$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \Longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ..... [II-20]

$\left(\frac{\partial \Delta S'}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S'}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$\Delta S' = \int_0^P \left[-\frac{R}{P} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \quad avec\ T\ constante\ .$ Cqfd

4 – énergie interne résiduelle ($\Delta U'$) : c'est la différence entre énergie interne du mélange gazeux considéré à l'état d'un gaz parfait et l'énergie réelle dans les mêmes conditions de température et de pression, son expression est donnée par la formule suivante :

$$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV \text{ ..... [II-21]}$$

Preuve

$\Delta U' = U' - U$

$\left(\frac{\partial \Delta U'}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U'}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

a - Calcul de $\left(\frac{\partial U'}{\partial V}\right)_T$

$dU' = C_v * dT$

$à\ T\ constante\ on\ a\ dT = 0\ alors\ dU' = 0 \Longrightarrow \left(\frac{\partial U'}{\partial V}\right)_T = 0$ alors

$\left(\frac{\partial \Delta U'}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

b - Calcul de $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

Equation de maxwell : $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}\, dV$$

$$U = U(T,V) \Longrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{Alors}$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT\right] + \frac{P}{T}\, dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = MdV + NdT$$

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ est une forme différentielle totale exacte $\Longrightarrow \frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\partial N}{\partial V}$

$$M = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2}$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2}$$

$$N = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Longrightarrow \frac{\partial N}{\partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\partial N}{\partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \Longrightarrow \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2} = 0 \quad \text{alors}$$

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U'}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV \qquad \text{Cqfd} \quad .$$

Cqfd : ce qu'il fallait démontrer.

II - 4 : Evaluation des Propriétés thermodynamiques

1 - Introduction

2 - Evaluation d'enthalpie

3 – Entropie

4 - Energie interne

5 - Energie libre

6 - Enthalpie libre

1 - Introduction

L'étude d'un gaz parfait constitue une étape constante dans l'évaluation des propriétés thermodynamiques, il s'agit d'un modèle qui permet de décrire correctement le comportement des gaz réels à faibles pressions et à températures élevées C'est-à-dire loin des conditions critiques.

L'intervalle d'intégration va d'un état initial désigné par l'indice 0 et pris comme état de référence à l'état de gaz parfait dans les conditions de température et de pression . Dans notre travail cet état de référence est donné par : $T_0 = 298,13\ K \quad et \quad P_0 = 0,1\ MPa$

2- Evaluation d'enthalpie

Gaz parfait $H' = H'_0 + \int_{T_0}^{T} C_p\, dT$ ..... [II-22]

$$dH' = C_p\, dT \Rightarrow H' - H'_0 = \int_{T_0}^{T} C_p\, dT \Rightarrow H' = H'_0 + \int_{T_0}^{T} C_p\, dT$$

H' : *enthalpie d'un gaz parfait à la température T et presion P*

H'_0 : *enthalpie d'un gaz parfait dans les conditions de références*

$T_0 = 298{,}13\ K \quad et \quad P_0 = 0{,}1\ MPa$

Pour un mélange l'enthalpie $H' = \sum y_i * H'_i$ ..... [II-23]

Gaz réel : $H = H' - \Delta H'$ ..... [II-24]

L'enthalpie réelle (H) est calculée à partir des grandeurs résiduelles

$\Delta H' = H' - H \Rightarrow H = H' - \Delta H'$ et l'application de cette formule conduit à l'évaluation de l'enthalpie réelle.

3 - Evaluation d'entropie

Gaz parfait $S' = S'_0 + C'_P Ln\frac{T}{T_0} - R\, Ln\frac{P}{P_0}$ ..... [II-25]

Preuve

$$H' = U' + PV \Rightarrow dH' = dU' + d(PV)$$

$$dH' = \delta Q + \delta W + d(PV)$$

$$dH' = TdS' - PdV + PdV + VdP = TdS' + VdP$$

$$dH' = C'_P dT = TdS' + VdP \Rightarrow dS' = C'_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$or\ \ PV = RT \Longrightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P}\ \ alors \qquad dS' = C_P' \frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P}$

$\int_{S_0'}^{S'} dS' = \int_{T_0}^{T} C_P' \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^{P} R\frac{dP}{P} \Longrightarrow S' - S_0' = C_P' Ln\frac{T}{T_0} - R\ Ln\frac{P}{P_0}$

$S' = S_0' + C_P' Ln\frac{T}{T_0} - R\ Ln\frac{P}{P_0}$ avec

S' : $entropie\ d'ungaz\ parfait\ \ à\ la\ température\ T\ et\ presion\ P$

S_0' : $entropie\ d'un\ gaz\ parfait\ dans\ les\ conditions\ de\ références$

$T_0 = 298{,}13\ K \quad et \quad P_0 = 0{,}1\ MPa$

Pour un mélange l'enthalpie $\boldsymbol{S' = \sum y_i * S_i'}$ ..... **[II-26]**

<u>Gaz réel</u> :

L'entropie réelle (S) est calculée à partir des grandeurs résiduelles

$\boldsymbol{\Delta S' = S' - S \Longrightarrow S = S' - \Delta S'}$ ..... **[II-27]**

4 - Evaluation de L'énergie Interne

$\boldsymbol{U = H - PV}$ ..... **[II-28]**

5 - Energie libre (helmholtz energy) :

$\boldsymbol{A = (U - TS)_{T,V}}$ ..... **[II-29]**

<u>Preuve</u>

$dU = \delta Q + \delta W + \delta W'$

δW : $travail\ des\ forces\ de\ pression$

$\delta W'$: $travail\ des\ autres\ forces$

$dU \leq TdS + \delta W + \delta W' \Longrightarrow \delta W + \delta W' \geq dU - TdS$

$pour\ V = constante \Longrightarrow dV = 0 \Longrightarrow \delta W = 0$

$pour\ T = constante \Longrightarrow dT = 0 \quad alors\ \ d(TS) = TdS + SdT = TdS$

$\delta W' \geq\ dU -\ TdS = d(U - TS)_{T,S}$

On pose $\quad A =\ (U - TS)_{T,S} \quad A\ est\ appelée\ energie\ libre\ ou\ htlmholtz\ energy$

6 - Enthalpie libre (Gibbs énergy) :

$$\boldsymbol{G = (U - TS + PV)_{TP}\ = A + PV =\ \ (H - TS)_{TP}} \quad \text{..... [II-30]}$$

Preuve

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W'$$

$$dU \leq TdS - PdV + \delta W' \Longrightarrow\ \delta W' \geq dU - TdS +\ PdV$$

$à\ \ T = constante\ \ \Longrightarrow dT = 0 \quad alors\ \ d(TS) = TdS + SdT = TdS$

$à\ P = constante \Longrightarrow dP = 0\ \ alors\ d(PV) = PdV + VdP = PdV$

$\delta W' \geq\ dU - d(TS) +\ d(PV) = d(U - TS + PV)_{TP}$

$\delta W' \geq\ d(U - TS + PV)_{TP}$

$on\ pose \quad G =\ (U - TS + PV)_{TP}$

$G\ est\ appelée\ \ enthalpie\ libre\ ou\ Gibbs\ energy.$

Tableau II – 1 : fonctions thermodynamiques des systèmes PVT

Enthalpie H	**Gaz parfait**	$H' = H'_0 + \int_{T_0}^{T} C_p \, dT$
	Gaz réel	$H = H' - \Delta H'$
Entropie S	**Gaz parfait**	$S' = S'_0 + C'_P \, Ln\frac{T}{T_0} - R \, Ln\frac{P}{P_0}$
	Gaz réel	$S = S' - \Delta S'$
Energie interne *U*	$U = H - PV$	
Energie libre *A*	$A = (U - TS)_{T,V}$	
Enthalpie libre G	$G = (U - TS + PV)_{TP} = A + PV = (H - TS)_{TP}$	

Mesures expérimentales enregistrées par analyse chromatographique en phase gazeuse(CPG)

Tableaux (II-2) et (II-3)

Nous avons effectué un stage de un moi (mai 2013) au niveau de la division de production du champ gazier de la région de Hassi R'mel (HRM) et nous avons récolté un certain nombre d'informations qui sont des mesures expérimentales obtenus par analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG) à savoir :

1 - Composition chimique et pourcentage molaire d'une dizaine de jours. Le fluide de référence est un mélange de gaz naturel dont la fraction dominante est représenté par le méthane (CH_4).

2 - Pressions et températures (P, T) à l'entrée et sortie du module (centre de traitement de gaz). Les pressions sont aux alentours de 70 bars et les températures varient entre 46 et 58 ℃ (318 et 330 K), avec autres paramètres à savoir le poids moléculaire (PM), le pouvoir calorifique supérieur(PCS) et le nombre de particules d'eau par mole H_20 (ppm) .

Sur Les tableaux **(II-2) et (II-3)** Sont portées les valeurs expérimentales de ces paramètres mesurés par chromatographie en phase gazeuse.

Mesures expérimentales enregistrées par analyse chromatographique en phase gazeuse

Tableau II – 2 : Composition chimique en pourcentage molaire (% molaire)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N2	5,84	5,76	5,78	5,82	5,91	5,84	5,87	5,88	5,94	5,83
CO2	0,21	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
C1	84,01	83,74	83,93	84,02	84,29	84,15	84,11	84,08	84,13	84,13
C2	6,92	7,21	7,06	6,95	6,69	6,84	6,86	6,9	6,78	6,89
C3	2,05	2,1	2,06	2,05	2,01	2,04	2,03	2,01	2,01	2,02
IC4	0,27	0,27	0,27	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27	0,25
nC4	0,47	0,47	0,45	0,46	0,43	0,45	0,45	0,45	0,46	0,45
IC5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09
nC5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,1
C6	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03

Tableau II – 3 : Valeurs expérimentales des paramètres enregistrés par analyse chromatographique en phase gazeuse

Composants	1 1 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_e	113,41	112,12	108,22	106,8	111,74		110,73	110,67	104,42	105,08
T_e	61,44	61,79	59,60	56,73	60,30	61,6	61,93	61,36	59,93	59,26
P_s	72,37	71,94	72,21	70,14	72,24	71,72	71,92	71,69	71,76	72,48
T_s	57,69	58,65	55,69	46,47	53,50	49,8	57,62	58,16	56,27	55,49
$PCS\ Kcal/cm^3$	9310	9344	9319	9313	9267	9293	9291	9289	9278	9293
DENS	0,650	0,652	0,650	0,650	0,648	0,649	0,649	0,649	0,649	0,649
PM (g/ mole)	18,79	18,84	18,79	18,78	18,71	18,75	18,76	18,75	18,75	18,74
C2+ $(\%\ mol)$										
C5+ $(\%\ mol)$	0,23	0,23	0,23	0,23	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,22
$H_2O(ppm)$	35	32	38	36	28	31	43	34	34	

Pression d'entrée $P_{e\ (kg/Cm^2}$	Température d'entrée T_e(°C)	Pression de sortie P_s	Température de sortie T_s (°C)

Résultats théoriques obtenus par l'application de l'équation de VdW

Tableau II – 4 : Expressions des grandeurs résiduelles obtenues à partir de l'équation de Van der Waals

$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$	$\Delta H' = A\ln\lvert B\rvert - VP$
	$A = \frac{RT}{3}$
	$B = \frac{3V^2P + a - 2V(b+RT)}{a - 2V(b+RT)}$
$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$	$\Delta S' = A\,Ln\,\lvert B\rvert - R\,LnP$
	$A = \frac{R}{3}$
	$B = \frac{3V^2P + a - 2V(b+RT)}{a - 2V(b+RT)}$
$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$	$\Delta U' = PV - RTLn\lvert V\rvert$

les tableaux (II- 5) , (II- 13) , (II- 21) et (II - 29) :

Les règles classiques de Van der Waals appliquées aux mélanges [I-13] nous ont permis de calculer les paramètres a_m et b_m du mélange gazeux.

La méthode de cardan [II-10] nous a conduit aux calculs des racines de l'équation cubique $\mathbf{V_1}$, $\mathbf{V_2}$ et $\mathbf{V_3}$. La valeur supérieure des trois racines correspond au volume de la fraction gazeuse dans le mélange, la valeur minimale correspond au volume de la fraction liquide par contre la valeur intermédiaire ne possède aucun signe physique. Notre étude est consacrée à la partie gaz alors le volume molaire du mélange équivaut à la plus grande racine et dans nos calculs $\boldsymbol{V_m} = \boldsymbol{V_1}$ **.**

Le calcul des autres propriétés à savoir la masse volumique ρ et la densité est obtenu par des simples formules classiques.

Toute équation d'état est une fonction dépendant de trois paramètres $f(P, V, T) = 0$

et connaissant les valeurs du volume molaire $\boldsymbol{V_m}$ et de la température **T** on a exprimé et calculé implicitement la pression théorique en fonction des deux autres paramètres $P_{th} = f(T, V_m)$.

Sur les tableaux (II- 5) , (II- 13) , (II- 21) et (II - 29) sont illustrées toutes les valeurs de ces paramètres évalués par les différentes équations d'état .

Les tableaux **(II-6) , (II-7) , (II-14) , (II-15) , (II-22) , (II-23) , (II-30) et (II-24)**

L'application des formules **[II-22] et [II-25]** nous a permis de calculer respectivement les enthalpies et entropies à l'état gaz parfait de chaque composant du mélange gazeux.

Les tableaux **(II-6) , (II-7)** illustrent les valeurs théoriques de ces propriétés évaluées par la méthode de Van der Waals.

Sur les tableaux **(II-14), (II-15), (II-22), (II-23), (II-30) et (II-24)** sont portées les valeurs théoriques des mêmes propriétés évaluées par les différentes équations d'état de RK , SRK et PR .

Tableau II – 5 : Résultats théoriques, calculs des paramètres et des propriétés du GN par l'équation de Van der Waals (VDW)

Dates	a_m	b_m	Racines			V_m	ρ (kg/m^3)	Densité	P_{th}
			V_1	V_2	V_3				
1 mai 2013	0,2615	4,64 E-05	3 ,468 E-04	3,739 E-05	3,739 E-05	0,0003458	54,20	0,653	70,76
2	0,2627	4,65 E-05	3,499 E-04	3,755 E-05	3,755 E-05	0,0003499	53,85	0,654	70,44
3	0,2619	4,65 E-05	3,447 E-04	3,771 E-05	3,771 E-05	0,0003447	54,55	0,653	70,55
4	0,2615	4,64 E-05	3,422 E-04	3,919 E-05	3,919 E-05	0,0003422	54,90	0,653	68,47
5	0,2599	4,63 E-05	3,420 E-04	3,767 E-05	3,767 E-05	0,0003420	54,75	0,650	70,54
6	0,2608	4,64 E-05	3,391 E-04	3,836 E-05	3,836 E-05	0,0003391	55,30	0,651	69,95
7	0,2608	4,64 E-05	3,489 E-04	3,740 E-05	3,740 E-05	0,0003489	53,76	0,652	70,39
8	0,2608	4,64 E-05	3,508 E-04	3,738 E-05	3,738 E-05	0,0003508	53,48	0,652	70,20
9	0,2604	4,63 E-05	3,479 E-04	3,752 E-05	3,752 E-05	0,0003479	53,89	0,651	70,21
10	0,2609	4,64 E-05	3,433 E-04	3,753 E-05	3,753 E-05	0,0003433	54,62	0,651	70,80

Tableau II – 6 : Valeurs d'enthalpies (H_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Van der Waals (VDW)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	951,279	979,215	893,079	624,777	829,35	721,68	949,242	964,956	909,957	887,259
CO_2	-38133,932	-38098,22	-38208,332	-38551,316	-38289,8	-38427,44	-38136,536	-38116,448	-38186,756	-38215,772
C_1	-73682,967	-73648,695	-73754,367	-74083,521	-73832,55	-73964,64	-73685,466	-73666,188	-73733,661	-73761,507
C_2	-82114,161	-82063,185	-82220,361	-82709,943	-82336,65	-82533,12	-82117,878	-82089,204	-82189,563	-82230,981
C_3	-102244,595	-102173,075	-102393,595	-103080,485	-102556,75	-102832,4	-102249,81	-102209,58	-102350,385	-102408,495
IC_4	-131025,415	-130932,775	-131218,415	-132108,145	-131429,75	-131786,8	-131032,17	-130980,06	-131162,445	-131237,715
nC_4	-122436,573	-122342,205	-122633,173	-123539,499	-122848,45	-123212,16	-122443,454	-122390,372	-122576,159	-122652,833
IC_5	-149102,773	-148989,205	-149339,373	-150430,099	-149598,45	-150036,16	-149111,054	-149047,172	-149270,759	-149363,033
nC_5	-142793,738	-142678,73	-143033,338	-144137,894	-143295,7	-143738,96	-142802,124	-142737,432	-142963,854	-143057,298
C_6	-162304,558	-162168,43	-162588,158	-163895,554	-162898,7	-163423,36	-162314,484	-162237,912	-162505,914	-162616,518

Tableau II – 7 : Valeurs d'entropies (S_i') de chaque composant du mélange gazeux

(à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Van der Waals (VDW)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	159,2803802	159,4023815	159,1286413	158,549885	158,9353722	158,6737035	159,31781	159,3877505	159,2200863	159,0815281
CO_2	182,3230893	182,4685604	182,1222355	181,3131272	181,8748418	181,5208999	182,3588051	182,4419585	182,2279545	182,0701944
C_1	154,7670321	154,9081569	154,5752736	153,8088231	154,337903	154,0010487	154,8030653	154,8837718	154,6783493	154,524145
C_2	199,3772961	199,5688374	199,0800316	197,8187508	198,7263933	198,1913226	199,4096473	199,5187372	199,2137699	199,0183171
C_3	242,7037127	242,9572606	242,2766879	240,4068228	241,7800538	241,0011997	242,7315356	242,8755336	242,4481378	242,201954
IC_4	270,1925522	270,5098451	269,632129	267,1366164	268,9884898	267,9590172	270,2157198	270,3956047	269,8423478	269,5440107
nC_4	284,8798209	285,2023293	284,3084833	281,7617814	283,6528164	282,6028386	284,9026076	285,0854287	284,521874	284,2192699
IC_5	320,6605841	321,0410426	319,9679752	316,8525029	319,1786673	317,9008546	320,6791387	320,8945843	320,2166104	319,8665941
nC_5	326,7166413	327,1014461	326,0149371	322,856807	325,2156061	323,9207058	326,7348785	326,9527709	326,2662156	325,9126434
C_6	368,2054808	368,6540306	367,3703781	363,5866006	366,4240421	364,8785233	368,2190627	368,472842	367,6604256	367,2547001

Les tableaux (II – 8), (II – 16), (II – 24) et (II – 32).

L'application des équations [II-11], [II-17] et [II-21] de la méthode des grandeurs résiduelles a permis de calculer respectivement les enthalpies $(\Delta H')$, entropies $(\Delta S')$ et énergies internes résiduelles $(\Delta U')$ du mélange gazeux. Le tableau (II – 8) montre les valeurs de ces propriétés résiduelles évaluées par la méthode de Van der Waals.

Les mêmes propriétés résiduelles sont calculées par les autres équations d'état de Redlich-Kwong (RK), Soave et Redlich-Kwong (SRK) et Peng Robinson (PR)

Voir tableaux (II – 16), (II – 24) et (II – 32).

Les tableaux (II – 9), (II – 17), (II – 25) et (II – 33).

Les équations [II-13] ,[II-27] donnent les valeurs d'enthalpies et entropies du mélange gazeux à l'état gaz parfait qui sont évaluées par toutes les équations d'état . Voir tableaux (II – 9),

(II – 17), (II – 25) et (II – 33).

Les tableaux (II – 10), (II – 18), (II – 26) et (II – 34).

Les équations [II-24] , [II-27] ,[II-28] , [II-29] et [II-30] donnent les valeurs de toutes les propriétés réelles du mélange gazeux qui sont évaluées par les différentes équations d'état à savoir enthalpie réelle (H) , entropie réelle (S) , énergie interne (U) , énergie libre (A) et enthalpie libre (G) . Voir tableaux (II – 10),(II – 18),(II – 26) et (II – 34).

Les tableaux (II – 11), (II – 19), (II – 27) et (II – 35).

L'équation du viriel [I-8] $Z = \frac{P\,V}{RT}$ nous a permis de calculer les facteurs de compressibilité des deux fractions liquides et vapeurs du mélange gazeux.

Les tableaux (II – 11), (II – 19), (II – 27) et (II – 35) illustrent les valeurs de Z^V et Z^L évaluées par les différentes équations d'état.

Tableau II – 8 : Valeurs des grandeurs résiduelles $\Delta H', \Delta S' et\ \Delta U'$ du mélange gazeux Calculées par l'équation de Van der Waals (VDW)

Jours	$\Delta H'$	$\Delta S'$	$\Delta U'$
1 (01 mai 2013)	-3004,728263	-132,7757976	24319,246374
2	-3016,115249	-132,7354644	24368,811769
3	-2981,559733	-132,7575242	24181,715594
4	-2888,170760	-132,5402085	23516,095849
5	-2959,123977	-132,7580386	24038,894695
6	-2917,109091	-132,7017794	23776,588581
7	-3007,420203	-132,734951	24299,919771
8	-3015,001863	-132,7125555	24327,277768
9	-2993,227492	-132,717595	24205,390073
10	-2979,358177	-132,7852018	24178,309138

Tableau II – 9 : Valeurs d'enthalpies (H') et d'entropies (S') du mélange gazeux (à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Van der Waals (VDW)

Jours	$H' = \sum y_i * H'_i$	$S' = \sum y_i * S'_i$
1 (01 mai 2013)	-70975,02985	161,3080198
2	-71033,38395	161,6284417
3	-71097,15717	161,1476107
4	-71407,90714	160,2593952
5	-71005,19003	160,6077959
6	-71234,70618	160,3725386
7	-70914,58498	161,2292341
8	-70884,30505	161,3142696
9	-70902,78963	161,0486342
10	-71024,74897	160,939621

Tableau II – 10 : Valeurs des propriétés réelles du mélange gazeux calculées par l'équation de Van der Waals (VDW)

Jours	$H = H' - \Delta H'$	$S = S' - \Delta S'$	$U = H - PV$	$A = (U - TS)_{T,V}$	$G = (H - TS)_{T,P}$
1 (01 mai 2013)	-67970,30159	294,0838174	-70376,141587	-167670,8317	-165264,9917
2	-68017,2687	294,3639061	-70433,636936	-168103,581	-165687,2128
3	-68115,59743	293,905135	-70499,772434	-167147,537	-164763,362
4	-68519,73638	292,7996037	-70816,837757	-164401,4471	-162104,3457
5	-68046,06605	293,3658345	-70411,230759	-166239,1806	-163874,0159
6	-68317,59709	293,074318	-70643,091693	-165291,4427	-162965,9481
7	-67907,16478	293,9641851	-70314,916836	-167549,4503	-165141,6983
8	-67869,30319	294,0268251	-70283,632602	-167697,66	-165283,3306
9	-67909,56214	293,7662292	-70304,273809	-167076,745	-164682,0334
10	-68045,39079	293,7248228	-70428,296676	-166958,0224	-164575,1166

Tableau II – 11 : Equilibre liquide – vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par l'équation de Van der Waals (VdW)

Jours	$P\left(Kg/Cm^2\right)$	T(°C)	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,875	0,09430
2	70,44	58,65	0,876	0,09400
3	70,55	55,69	0,872	0,09540
4	68,47	46,47	0,864	0,09900
5	70,54	53,5	0,871	0,09593
6	69,95	49,8	0,866	0,09798
7	70,39	57,62	0,876	0,09385
8	70,2	58,16	0,877	0,09340
9	70,21	56,27	0,874	0,09430
10	70,8	55,49	0,872	0,09534

Résultats théoriques obtenus par l'application de l'équation de Redlich-Kwong (RK)

Tableau II – 12 : Expressions des grandeurs résiduelles obtenues à partir de l'équation de Redlich-Kwong (RK)

$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$	$\Delta H' = A\ln\lvert B\rvert - VP$
	$A = \frac{RTV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$	$\Delta S' = A\,Ln\,\lvert B\rvert - R\,LnP$
	$A = \frac{RV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$	$\Delta U' = PV - RTLn\lvert V - b\rvert$

Tableau II – 13 : Résultats théoriques, calculs des paramètres et des propriétés du GN par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Dates	a_m	b_m	Racines			V_m	ρ (kg/m^3)	Densité	P_{th}
			V_1	V_2	V_3				
1 mai 2013	0,2636	3,19 E-05	4,240 E-04	-2 ,446 E-05	-2 ,446 E-05	0,000424019	44,32	0,653	58,11
2	0,2648	3,20 E-05	4,274 E-04	-2,447 E-05	-2,447 E-05	0,000427386	44,08	0,654	57,85
3	0,2640	3,19 E-05	4,228 E-04	-2,456 E-05	-2,456 E-05	0,000422784	44,47	0,653	57,81
4	0,2635	3,19 E-05	4,237 E-04	-2,476 E-05	-2,476 E-05	0,000423666	44,34	0,653	55,78
5	0,2620	3,18 E-05	4,200 E-04	-2,451 E-05	-2,451 E-05	0,000420037	44,57	0,650	57,75
6	0,2629	3,19 E-05	4,189 E-04	-2,470 E-05	-2,470 E-05	0,000418877	44,77	0,651	57,06
7	0,2629	3,19 E-05	4,261 E-04	-2,437 E-05	-2,437 E-05	0,000426111	44,02	0,652	57,86
8	0,2629	3,19 E-05	4,279 E-04	-2,433 E-05	-2,433 E-05	0,000427859	43,84	0,652	57,67
9	0,2625	3,19 E-05	4,254 E-04	-2,439 E-05	-2,439 E-05	0,000425441	44,07	0,651	57,67
10	0,2630	3,19 E-05	4,211 E-04	-2,451 E-05	-2,451 E-05	0,000421069	44,54	0,651	58,02

Tableau II – 14 : Valeurs d'enthalpies (H_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	951,279	979,215	893,079	624,777	829,35	721,68	949,242	964,956	909,957	887,259
CO_2	-38133,932	-38098,22	-38208,332	-38551,316	-38289,8	-38427,44	-38136,536	-38116,448	-38186,756	-38215,772
C_1	-73682,967	-73648,695	-73754,367	-74083,521	-73832,55	-73964,64	-73685,466	-73666,188	-73733,661	-73761,507
C_2	-82114,161	-82063,185	-82220,361	-82709,943	-82336,65	-82533,12	-82117,878	-82089,204	-82189,563	-82230,981
C_3	-102244,595	-102173,075	-102393,595	-103080,485	-102556,75	-102832,4	-102249,81	-102209,58	-102350,385	-102408,495
IC_4	-131025,415	-130932,775	-131218,415	-132108,145	-131429,75	-131786,8	-131032,17	-130980,06	-131162,445	-131237,715
nC_4	-122436,573	-122342,205	-122633,173	-123539,499	-122848,45	-123212,16	-122443,454	-122390,372	-122576,159	-122652,833
IC_5	-149102,773	-148989,205	-149339,373	-150430,099	-149598,45	-150036,16	-149111,054	-149047,172	-149270,759	-149363,033
nC_5	-142793,738	-142678,73	-143033,338	-144137,894	-143295,7	-143738,96	-142802,124	-142737,432	-142963,854	-143057,298
C_6	-162304,558	-162168,43	-162588,158	-163895,554	-162898,7	-163423,36	-162314,484	-162237,912	-162505,914	-162616,518

Tableau II – 15 : Valeurs d'entropies (S_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	160,9178733	161,0394732	160,7844568	160,2540913	160,5986426	160,367077	160,9475611	161,0223761	160,8558961	160,7366062
CO_2	183,9605824	184,1056521	183,778051	183,0173335	183,5381122	183,2142735	183,9885562	184,076584	183,8637643	183,7252725
C_1	156,4045251	156,5452486	156,2310891	155,5130294	156,0011734	155,6944223	156,4328164	156,5183974	156,3141591	156,1792232
C_2	201,0147891	201,2059291	200,7358471	199,5229571	200,3896637	199,8846961	201,0393984	201,1533627	200,8495797	200,6733953
C_3	244,3412057	244,5943523	243,9325034	242,1110291	243,4433242	242,6945732	244,3612867	244,5101591	244,0839476	243,8570322
IC_4	271,8300452	272,1469368	271,2879445	268,8408228	270,6517602	269,6523907	271,8454709	272,0302302	271,4781575	271,1990888
nC_4	286,5173139	286,839421	285,9642987	283,4659877	285,3160868	284,2962122	286,5323587	286,7200542	286,1576838	285,874348
IC_5	322,2980771	322,6781343	321,6237906	318,5567092	320,8419377	319,5942281	322,3088898	322,5292098	321,8524202	321,5216722
nC_5	328,3541343	328,7385378	327,6707525	324,5610133	326,8788765	325,6140793	328,3646296	328,5873965	327,9020254	327,5677215
C_6	369,8429738	370,2911223	369,0261936	365,2908069	368,0873125	366,5718968	369,8488138	370,1074676	369,2962353	368,9097782

Tableau II – 16 : Valeurs des grandeurs résiduelles $\Delta H', \Delta S' et\ \Delta U'$ du mélange gazeux Calculées par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Jours	$\Delta H'$	$\Delta S'$	$\Delta U'$
1 (01 mai 2013)	-3267,679654	-131,9037454	23991,271365
2	-3278,838566	-131,8739355	24039,756976
3	-3246,059081	-131,8692345	23849,949683
4	-3152,226916	-131,6008783	23163,097911
5	-3223,755352	-131,865792	23707,556370
6	-3184,27503	-131,7803045	23439,700930
7	-3268,176493	-131,8653511	23973,537312
8	-3275,629542	-131,8495458	23998,420265
9	-3254,250887	-131,8423851	23878,529901
10	-3244,40188	-131,8988484	23847,844874

Tableau II – 17 : Valeurs d'enthalpies (H') et d'entropies (S') du mélange gazeux (à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Jours	$H' = \sum y_i * H'_i$	$S' = \sum y_i * S'_i$
1 (01 mai 2013)	-70975,02985	162,9455128
2	-71033,38395	163,2655334
3	-71097,15717	162,8034262
4	-71407,90714	161,9636015
5	-71005,19003	162,2710662
6	-71234,70618	162,0659121
7	-70914,58498	162,8589852
8	-70884,30505	162,9488951
9	-70902,78963	162,684444
10	-71024,74897	162,5946991

Tableau II – 18 : Valeurs des propriétés réelles du mélange gazeux calculées par l'équation de Redlich- Kwong (RK)

Jours	$H = H' - \Delta H'$	$S = S' - \Delta S'$	$U = H - PV$	$A = (U - TS)_{T,V}$	$G = (H - TS)_{T,P}$
1 (01 mai 2013)	-67707,3502	294,8492582	-70122,90314	-167670,8317	-165255,2788
2	-67754,54538	295,139469	-70176,30519	-168103,581	-165681,8212
3	-67851,09809	294,6726608	-70247,37926	-167147,537	-164751,2558
4	-68255,68023	293,5644798	-70572,73768	-164460,5296	-162143,4722
5	-67781,43468	294,1368582	-70159,37585	-166239,1806	-163861,2394
6	-68050,43115	293,8462166	-70393,80703	-165291,4427	-162948,0668
7	-67646,40849	294,7243363	-70063,48162	-167549,4503	-165132,3772
8	-67608,67551	294,798441	-70027,98855	-167697,66	-165278,347
9	-67648,53875	294,5268292	-70053,71698	-167076,745	-164671,5668
10	-67780,34709	294,4935476	-70175,66297	-166958,0224	-164562,7066

Tableau II – 19 : Equilibre liquide – vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par l'équation de Redlich-Kwong (RK)

Jours	$P\ (Kg/Cm^2)$	T (°C)	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,8782	0,0507
2	70,44	58,65	0,8787	0,0503
3	70,55	55,69	0,8765	0,0509
4	68,47	46,47	0,8720	0,0510
5	70,54	53,5	0,8756	0,0511
6	69,95	49,8	0,8728	0,0515
7	70,39	57,62	0,8789	0,0503
8	70,2	58,16	0,8783	0,0499
9	70,21	56,27	0,8782	0,0504
10	70,8	55,49	0,8767	0,0510

Résultats théoriques obtenus par l'application de l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Tableau II – 20 : Expressions des grandeurs résiduelles obtenues à partir de l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$	$\Delta H' = A\ln\lvert B\rvert - VP$
	$A = \frac{RTV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$	$\Delta S' = A\,Ln\,\lvert B\rvert - R\,LnP$
	$A = \frac{RV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$	$\Delta U' = PV - RTLn\lvert V - b\rvert$

Tableau II – 21 : Résultats théoriques, calculs des paramètres et des propriétés du GN par l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Dates	a_m	b_m	Racines			V_m	ρ (kg/m^3)	Densité	P_{th}
			V_1	V_2	V_3				
1 mai 2013	0,1962	3,21 E-05	3,548 E-04	-5,912 E-06	-5,912 E-06	0,000354819	52,96	0,653	72,90
2	0,1971	3,22 E-05	3,580 E-04	-5,884 E-06	-5,884 E-06	0,000358026	52,62	0,654	72,49
3	0,1976	3,21 E-05	3,528 E-04	-5,645 E-06	-5,645 E-06	0,000352822	53,29	0,653	72,68
4	0,2013	3,21 E-05	3,507 E-04	-4,357 E-06	-4,357 E-06	0,000350748	53,56	0,653	70,44
5	0,1964	3,20 E-05	3,501 E-04	-5,530 E-06	-5,530 E-06	0,000350074	53,48	0,650	72,69
6	0,1991	3,21 E-05	3,474 E-04	-4,989 E-06	-4,989 E-06	0,000347394	53,99	0,651	72,06
7	0,1955	3,21 E-05	3,571 E-04	-5,884 E-06	-5,884 E-06	0,000357079	52,53	0,652	72,47
8	0,1952	3,21 E-05	3,590 E-04	-5,913 E-06	-5,913 E-06	0,000358964	52,26	0,652	72,26
9	0,1956	3,20 E-05	3,561 E-04	-5,745 E-06	-5,745 E-06	0,000356121	52,65	0,651	72,29
10	0,1965	3,21 E-05	3,514 E-04	-5,719 E-06	-5,719 E-06	0,000351418	53,37	0,651	72,96

Tableau II – 22 : Valeurs d'enthalpies (H_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait Calculées par l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	951,279	979,215	893,079	624,777	829,35	721,68	949,242	964,956	909,957	887,259
CO_2	-38133,932	-38098,22	-38208,332	-38551,316	-38289,8	-38427,44	-38136,536	-38116,448	-38186,756	-38215,772
C_1	-73682,967	-73648,695	-73754,367	-74083,521	-73832,55	-73964,64	-73685,466	-73666,188	-73733,661	-73761,507
C_2	-82114,161	-82063,185	-82220,361	-82709,943	-82336,65	-82533,12	-82117,878	-82089,204	-82189,563	-82230,981
C_3	-102244,595	-102173,075	-102393,595	-103080,485	-102556,75	-102832,4	-102249,81	-102209,58	-102350,385	-102408,495
IC_4	-131025,415	-130932,775	-131218,415	-132108,145	-131429,75	-131786,8	-131032,17	-130980,06	-131162,445	-131237,715
nC_4	-122436,573	-122342,205	-122633,173	-123539,499	-122848,45	-123212,16	-122443,454	-122390,372	-122576,159	-122652,833
IC_5	-149102,773	-148989,205	-149339,373	-150430,099	-149598,45	-150036,16	-149111,054	-149047,172	-149270,759	-149363,033
nC_5	-142793,738	-142678,73	-143033,338	-144137,894	-143295,7	-143738,96	-142802,124	-142737,432	-142963,854	-143057,298
C_6	-162304,558	-162168,43	-162588,158	-163895,554	-162898,7	-163423,36	-162314,484	-162237,912	-162505,914	-162616,518

Tableau II – 23 : Valeurs d'entropies (S_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	159,033	159,164	158,881	158,314	158,686	158,427	159,076	159,147	158,977	158,832
CO_2	182,075	182,230	181,875	181,077	181,625	181,274	182,117	182,201	181,985	181,820
C_1	154,519	154,670	154,328	153,573	154,088	153,754	154,561	154,643	154,436	154,274
C_2	199,130	199,330	198,833	197,583	198,477	197,944	199,168	199,278	198,971	198,768
C_3	242,456	242,719	242,029	240,171	241,530	240,754	242,489	242,635	242,205	241,952
IC_4	269,945	270,271	269,385	266,901	268,739	267,712	269,974	270,155	269,600	269,294
nC_4	284,632	284,964	284,061	281,526	283,403	282,356	284,660	284,845	284,279	283,969
IC_5	320,413	320,803	319,721	316,617	318,929	317,654	320,437	320,654	319,974	319,617
nC_5	326,469	326,863	325,768	322,621	324,966	323,674	326,493	326,712	326,023	325,663
C_6	367,958	368,416	367,123	363,351	366,174	364,631	367,977	368,232	367,418	367,005

Tableau II – 24 : Valeurs des grandeurs résiduelles $\Delta H', \Delta S' et\ \Delta U'$ du mélange gazeux Calculées par l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Jours	$\Delta H'$	$\Delta S'$	$\Delta U'$
1 (01 mai 2013)	-3314,775960	-133,567917	24647,295481
2	-3325,177798	-133,520004	24693,563251
3	-3291,373266	-133,552551	24508,720100
4	-3188,010878	-133,324874	23817,507465
5	-3268,264079	-133,556647	24365,450995
6	-3225,770161	-133,505839	24100,762001
7	-3315,358093	-133,516806	24624,470204
8	-3321,848006	-133,489997	24650,580666
9	-3300,044495	-133,499929	24528,529235
10	-3290,355664	-133,583864	24506,967343

Tableau II – 25 : Valeurs d'enthalpies (H') et d'entropies (S') du mélange gazeux (à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Jours	$H' = \sum y_i * H'_i$	$S' = \sum y_i * S'_i$
1 (01 mai 2013)	-70975,02985	161,0603061
2	-71033,38395	161,3899352
3	-71097,15717	160,9003144
4	-71407,90714	160,0235637
5	-71005,19003	160,3581772
6	-71234,70618	160,1254598
7	-70914,58498	160,9871181
8	-70884,30505	161,0738086
9	-70902,78963	160,8059065
10	-71024,74897	160,6897658

Tableau II – 26 : Valeurs des propriétés réelles du mélange gazeux

Calculées par l'équation Soave et Redlich – Kwong (SRK)

Jours	$H = H' - \Delta H'$	$S = S' - \Delta S'$	$U = H - PV$	$A = (U - TS)_{T,V}$	$G = (H - TS)_{T,P}$
1 (01 mai 2013)	-67660,253890	294,6282232	-70196,030361	-167670,8317	-165135,0553
2	-67708,206151	294,9099396	-70252,463014	-168103,581	-165559,3241
3	-67805,783901	294,4528652	-70319,656842	-167147,537	-164633,6641
4	-68219,896267	293,3484372	-70641,789208	-164401,8167	-161979,9238
5	-67736,925951	293,9148241	-70231,903304	-166239,1806	-163744,2032
6	-68008,936015	293,6312985	-70463,214839	-165291,4427	-162837,1639
7	-67599,226887	294,503924	-70136,387377	-167549,4503	-165012,2898
8	-67562,457047	294,5638054	-70105,725675	-167697,66	-165154,3914
9	-67602,745139	294,3058358	-70126,516610	-167076,745	-164552,9736
10	-67734,393306	294,2736295	-70247,936835	-166958,0224	-164444,4789

Tableau II – 27 : Equilibre liquide –vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par l'équation de Soave et Redlich–Kwong (SRK)

Jours	$P\ (Kg/Cm^2)$	T(°C)	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,922	0,0154
2	70,44	58,65	0,922	0,0152
3	70,55	55,69	0,919	0,0147
4	68,47	46,47	0,911	0,0113
5	70,54	53,5	0,919	0,0145
6	69,95	49,8	0,914	0,0131
7	70,39	57,62	0,923	0,0152
8	70,2	58,16	0,923	0,0152
9	70,21	56,27	0,921	0,0149
10	70,8	55,49	0,920	0,0150

Résultats théoriques obtenus par l'application de l'équation de Peng – Robinson (PR)

Tableau II – 28 : Expressions des grandeurs résiduelles obtenues à partir de l'équation de Peng –Robinson (PR)

$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$	$\Delta H' = A \ln\lvert B\rvert - VP$
	$A = \frac{T[R(V^2 + 2Vb - b^2)]}{3V^2}$
	$B = \frac{3V^2P + 2bV - 3b^2 - 2RT(V+b) + a(T)}{2bV - 3b^2 - 2RT(V+b) + a(T)}$
$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$	$\Delta S' = A\, Ln\, \lvert B\rvert - R\, LnP$
	$A = \frac{R(V^2 + 2Vb - b^2)}{3V^2}$
	$B = \frac{3V^2P + 2bV - 3b^2 - 2RT(V+b) + a(T)}{2bV - 3b^2 - 2RT(V+b) + a(T)}$
$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$	$\Delta U' = PV - RT\, Ln\, \lvert V - b\rvert$

Tableau II – 29 : Résultats théoriques, calculs des paramètres et des propriétés du GN par l'équation de Ping- Robinson (PR)

Dates	a_m	b_m	Racines			V_m	ρ (kg/m³)	Densité	P_{th}
			V_1	V_2	V_3				
1 mai 2013	0,2242	2,89 E-05	3,413 E-04	2,445 E-06	2,445 E-06	0,000341320	55,06	0,653	72,43
2	0,2252	2,90 E-05	3,445 E-04	2,496 E-06	2,496 E-06	0,000344487	54,69	0,654	72,03
3	0,2255	2,89 E-05	3,392 E-04	2,782 E-06	2,782 E-06	0,000339185	55,43	0,653	72,21
4	0,2287	2,89 E-05	3,365 E-04	4,357 E-06	4,357 E-06	0,000336534	55,82	0,653	70,01
5	0,2241	2,88 E-05	3,364 E-04	2,889 E-06	2,889 E-06	0,000336440	55,64	0,650	72,22
6	0,2266	2,89 E-05	3,335 E-04	3,576 E-06	3,576 E-06	0,000333473	56,24	0,651	71,60
7	0,2234	2,89 E-05	3,436 E-04	2,460 E-06	2,460 E-06	0,000343600	54,59	0,652	72,01
8	0,2232	2,89 E-05	3,455 E-04	2,422 E-06	2,422 E-06	0,000345504	54,30	0,652	71,81
9	0,2235	2,88 E-05	3,426 E-04	2,624 E-06	2,624 E-06	0,000342590	54,73	0,651	71,83
10	0,2244	2,89 E-05	3,378 E-04	2,674 E-06	2,674 E-06	0,000337843	55,51	0,651	72,48

Tableau II – 30 : Valeurs d'enthalpies (H_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Ping- Robinson (PR)

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	951,279	979,215	893,079	624,777	829,35	721,68	949,242	964,956	909,957	887,259
CO_2	-38133,932	-38098,22	-38208,332	-38551,316	-38289,8	-38427,44	-38136,536	-38116,448	-38186,756	-38215,772
C_1	-73682,967	-73648,695	-73754,367	-74083,521	-73832,55	-73964,64	-73685,466	-73666,188	-73733,661	-73761,507
C_2	-82114,161	-82063,185	-82220,361	-82709,943	-82336,65	-82533,12	-82117,878	-82089,204	-82189,563	-82230,981
C_3	-102244,595	-102173,075	-102393,595	-103080,485	-102556,75	-102832,4	-102249,81	-102209,58	-102350,385	-102408,495
IC_4	-131025,415	-130932,775	-131218,415	-132108,145	-131429,75	-131786,8	-131032,17	-130980,06	-131162,445	-131237,715
nC_4	-122436,573	-122342,205	-122633,173	-123539,499	-122848,45	-123212,16	-122443,454	-122390,372	-122576,159	-122652,833
IC_5	-149102,773	-148989,205	-149339,373	-150430,099	-149598,45	-150036,16	-149111,054	-149047,172	-149270,759	-149363,033
nC_5	-142793,738	-142678,73	-143033,338	-144137,894	-143295,7	-143738,96	-142802,124	-142737,432	-142963,854	-143057,298
C_6	-162304,558	-162168,43	-162588,158	-163895,554	-162898,7	-163423,36	-162314,484	-162237,912	-162505,914	-162616,518

Tableau II – 31 : Valeurs d'entropies (S_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait Calculées par l'équation de Ping- Robinson (PR).

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	159,086442	159,2168013	158,9352838	158,3649617	158,7396849	158,4798678	159,128635	159,199227	159,0304318	158,8865509
CO_2	182,1291511	182,2829801	181,928878	181,1282039	181,6791545	181,3270642	182,1696301	182,253435	182,0383	181,8752173
C_1	154,5730938	154,7225766	154,3819161	153,6238998	154,1422157	153,807213	154,6138903	154,6952483	154,4886948	154,3291679
C_2	199,1833578	199,3832571	198,886674	197,6338275	198,530706	197,9974869	199,2204723	199,3302136	199,0241154	198,82334
C_3	242,5097744	242,7716803	242,0833304	240,2218995	241,5843664	240,807364	242,5423606	242,6870101	242,2584833	242,0069769
IC_4	269,9986139	270,3242649	269,4387714	266,9516932	268,7928024	267,7651815	270,0265448	270,2070812	269,6526932	269,3490336
nC_4	284,6858826	285,0167491	284,1151257	281,5768581	283,457129	282,4090029	284,7134326	284,8969052	284,3322195	284,0242928
IC_5	320,4666458	320,8554623	319,7746176	316,6675796	318,9829799	317,7070189	320,4899637	320,7060607	320,0269558	319,671617
nC_5	326,522703	326,9158658	325,8215795	322,6718837	325,0199187	323,7268701	326,5457035	326,7642474	326,0765611	325,7176663
C_6	368,0115425	368,4684504	367,1770206	363,4016773	366,2283548	364,6846876	368,0298877	368,2843185	367,470771	367,0597229

Tableau II – 32 : Valeurs des grandeurs résiduelles $\Delta H', \Delta S' et\ \Delta U'$ du mélange gazeux Calculées par l'équation de Ping- Robinson (PR).

Jours	$\Delta H'$	$\Delta S'$	$\Delta U'$
1 (01 mai 2013)	-3485,278729	-134,3686775	24624,30958
2	-3494,949658	-134,3147297	24670,70392
3	-3463,187061	-134,363319	24486,31334
4	-3360,793325	-134,1657485	23798,6262
5	-3440,399202	-134,3760312	24343,47384
6	-3400,809236	-134,3452374	24080,22257
7	-3484,478818	-134,3119848	24601,62383
8	-3489,703714	-134,2793759	24627,88592
9	-3468,403672	-134,2952797	24505,85366
10	-3462,872211	-134,3983047	24484,26732

Tableau II – 33 : Valeurs d'enthalpies (H') et d'entropies (S') du mélange gazeux (à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Ping- Robinson (PR).

Jours	$H' = \sum y_i * H'_i$	$S' = \sum y_i * S'_i$
1 (01 mai 2013)	-70975,02985	161,1140815
2	-71033,38395	161,4428615
3	-71097,15717	160,9542532
4	-71407,90714	160,0744719
5	-71005,19003	160,4121085
6	-71234,70618	160,1787029
7	-70914,58498	161,040059
8	-70884,30505	161,1257461
9	-70902,78963	160,8589797
10	-71024,74897	160,7446439

Tableau II – 34 : Valeurs des propriétés réelles du mélange gazeux calculées par l'équation de Ping- Robinson (PR).

Jours	$H = H' - \Delta H'$	$S = S' - \Delta S'$	$U = H - PV$	$A = (U - TS)_{T,V}$	$G = (H - TS)_{T,P}$
1 (01 mai 2013)	-67489,75112	295,482759	-69913,31573	-167670,8317	-165247,2671
2	-67538,43429	295,7575912	-69971,21223	-168103,581	-165670,803
3	-67633,97011	295,3175722	-70035,30658	-167147,537	-164746,2006
4	-68047,11382	294,2402205	-70356,75745	-164401,8167	-162092,1731
5	-67564,79083	294,7881397	-69946,63475	-166239,1806	-163857,3367
6	-67833,89694	294,5239403	-70174,93616	-165291,4427	-162950,4035
7	-67430,10616	295,3520438	-69855,85479	-167549,4503	-165123,7017
8	-67394,60134	295,4051219	-69826,98908	-167697,66	-165265,2723
9	-67434,38596	295,1542594	-69847,0289	-167076,745	-164664,1021
10	-67561,87676	295,1429486	-69962,24382	-166958,0224	-164557,6554

Tableau II – 35 : Equilibre liquide – vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par l'équation de Peng – Robinson (PR)

Jours	$P\ (Kg/Cm^2)$	T(°C)	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,881	0,00631
2	70,44	58,65	0,882	0,00639
3	70,55	55,69	0,878	0,00720
4	68,47	46,47	0,869	0,01125
5	70,54	53,5	0,877	0,00753
6	69,95	49,8	0,872	0,00935
7	70,39	57,62	0,882	0,00632
8	70,2	58,16	0,883	0,00619
9	70,21	56,27	0,881	0,00675
10	70,8	55,49	0,879	0,00695

Chapitre III

Développement d'un modèle mathématique pour l'étude du GN

III - 1 Introduction

III - 2 Elaboration du modèle

III - 3 Evaluation des grandeurs résiduelles

1 – enthalpie résiduelle

2 – entropie résiduelle

3 – énergie interne résiduelle

III – 4 Evaluation des propriétés thermodynamiques

1- Calcul d'enthalpie

2 - Calcul d'entropie

3 - Calcul de L'énergie Interne

4 - Energie libre (helmholtz energy) :

5- Enthalpie libre (Gibbs énergy)

III - 5 Résultats et discutions

III – 1 – Introduction

Les équations d'états cubiques sont fréquemment utilisées dans l'étude de l'équilibre de phases des processus de chimie industriel. Ces équations ont subi plusieures modifications pour l'amélioration de l'équilibre Liquide – vapeur et les principales modifications ont porté essentiellement sur les expressions de calcul des paramètres $\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{et}$ $\boldsymbol{b}$

Les équations de SOAVE (SRK) et Peng-Robinson (PR) sont des outils de prévision dans l'industrie du gaz et surtout pour l'étude des propriétés d'équilibre et l'évaluation des propriétés thermodynamiques

Ces deux méthodes présentent les avantages suivants :

1- Elles sont simples, précises et fiables
2- Elles peuvent être utilisées pour prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges de gaz naturel contenant des fractions lourdes
3- Elles permettent l'étude des mélanges gazeux contenant le méthane supercritique.

Dans ce chapitre nous proposons un modèle prédictif variante de l'équation de SOAVE (SRK) en y introduisant les facteurs de compressibilité critique et acentrique (ω et Z_c) comme paramètres supplémentaires dans les expressions de $\boldsymbol{\Omega_a}$, $\boldsymbol{\Omega_b}$ **et** $\boldsymbol{\alpha(T_r)}$

L'équation d'état proposée est utilisée pour effectuer des calculs PVT et d'équilibres vapeur – liquide de différents hydrocarbures purs et de mélanges de fluides.

Le fluide de référence est un mélange de gaz naturel dont la fraction dominante est représentée par le méthane (CH_4) .

Nous avons illustré une application détaillée de notre modèle dans l'évaluation des grandeurs résiduelles et de toutes les propriétés réelles du mélange gazeux.

Equations d'états et paramètres a et b

$P = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\ c_1 b)(V+c_2 b)}$	$a = \Omega_a\ \frac{R^2 T_C^2}{P_C}\ \alpha(T_r)$	$b = \Omega_b\ \frac{R\,T_c}{P_C}$

	Ω_a	Ω_b	$\alpha(T_r)$
VdW	27/64	1/8	1
RK	0,42748	0,08664	$\frac{1}{\sqrt{T_r}}$
SRK	0,42748	0,08664	$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}\right]^2$ $m = 0{,}480 + 1{,}574\ (\omega) - 0{,}176\ (\omega)^2$
PR	0,45724	0,0778	$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}\right]^2$ $m = 0{,}37464 + 1{,}54226\ (\omega) - 0{,}26992\ (\omega)^2$
VPT	$0{,}66121 - 0{,}76105\ Z_c$	$0{,}02207 +\ 0{,}20868\ \ Z_c$	$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}\right]^2$ m = $0{,}462823 + 3{,}5830(\omega * Z_c) + 8{,}1817(\omega * Z_c)$

III – 2 : Elaboration du Modèle

$P = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a(T)}{(V)(V+b)}$	$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C}\ \alpha(T_r)$	$b = \Omega_b \frac{R\,T_c}{P_C}$

Ω_a	$0,42748 * \left[1 + 1,6\left(\frac{\omega}{Z_C}\right)\right]$
Ω_b	$0,08664 * \left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{Z_C}\right)\right]$
$\alpha(T_r)$	$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}\right]^2$
	$m = 0,480 + 1,574\ \left({}^{\omega}/_{Z_C}\right) - 0,176\ \left({}^{\omega}/_{Z_C}\right)^2$

Applications aux mélanges :

$$a = a_m = \sum_{i=1}^{10}\sum_{j=1}^{10}\ [y_i * y_j * \left(\sqrt{a_i * a_j}\right) * (1 - K_{i,j})]$$

$$b = b_m = \sum y_i * b_i$$

$y_i\ et\ y_j$: Fractions molaires des constituants i et j

$K_{i,j}$: $Coefficient\ d'interacion\ binaire\ \ des\ constituants\ i\ et\ j\ \ et\ verifiant$

$K_{i,j} = K_{j,i}\quad et\quad K_{i,i} = K_{j,j} = 0$

III – 3 : Evaluation des grandeurs résiduelles

Nous procédons dans ce paragraphe à des transformations diverses qui consistent à exprimer les fonctions résiduelles précédemment citées (équations [II-11], [II-17] et [II-21]) sous la forme d'équations algébriques et nous avons exploité notre modèle mathématique dans toutes les étapes de la démonstration détaillée de ces équations algébriques. Ces résultats sont résumés dans le tableau (III-1).

Des résultats analogues sans démonstration sont obtenus avec les autres équations d'état et illustrés dans les tableaux (II-4), (II-12) (II-20) et (II-28).

1 – Enthalpie résiduelle : $\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$ .....[II-11]

Calcul de $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Notre modèle mathématique : P = $\frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$ ..... **[III-1]**

$$PV(V-b)(V+b) = RTV(V+b) - a(T)(V-b)$$

On pose $f(P,V,T) = PV(V-b)(V+b) - RTV(V+b) + a(T)(V-b) = 0$..... **[III-2]**

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) dT = A\, dP + B\, dV + C\, dT = 0$$ avec ..... **[III-3]**

$$A = \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right) = [V(V-b)(V+b)]$$

$$B = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right) = [P(3V^2 - b^2) - RT(2V+b) + a(T)]$$

$$C = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = [-RV(V+b) + a'(T)(V-b)]$$

$$\frac{dV}{dT} = \left[\frac{-V(V-b)(V+b)}{P(3V^2-b^2) - RT(2V+b)+a(T)}\right]\frac{dP}{dT} + \frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]}$$

Pour P constante on a $dP = 0$ et $\frac{dP}{dT} = 0$ alors

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]} \quad \text{[III-4]}$$

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP = \int_0^P \left[T\,\frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]} - V\right] dP$$

$$\Delta H' = \int_0^P \left[\frac{T\,[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]} - V\right] dP \quad \textbf{[III-5]}$$

cet integrale [III − 5] *est de la forme* $I = \int_0^P \frac{\alpha}{\beta P+\gamma}\, dP$ *avec* .... **[III-6]**

$\alpha = T\left[RV(V+b) - a'(T)(V-b)\right]$

$\beta = (3V^2 - b^2)$

$\gamma = a(T) - RT(2V+b)$

on pose $u = \beta P + \gamma \Longrightarrow du = \beta\, dP \Longrightarrow dP = \frac{du}{\beta}$

$I = \frac{\alpha}{\beta} \int_\gamma^{\gamma+\beta P} \frac{du}{u} = \frac{\alpha}{\beta} Ln\left|\frac{\beta P+\gamma}{\gamma}\right|$ Alors $I = \frac{\alpha}{\beta} Ln\left|\frac{\beta P+\gamma}{\gamma}\right|$

$$\Delta H' = \frac{T\,[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{(3V^2-b^2)} Ln\left|\frac{(3V^2-b^2)P+a(T)-RT(2V+b)}{a(T)-RT(2V+b)}\right| - \text{vP}$$

Or $a(T) = a_m$ = constante $\forall\, T$ *alors* $a'(T) = 0$

et l'expression de l'enthalpie résiduelle est donnée par :

$$\boldsymbol{\Delta H' = \frac{RTV(V+b)}{(3V^2-b^2)} Ln\left|\frac{(3V^2-b^2)P+a(T)-RT(2V+b)}{a(T)-RT(2V+b)}\right| - \text{vP}} \quad \textbf{[III-7]}$$

2- Entropie résiduelle : $\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$ ..... **[II-17]**

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]}$$ (Voir équation [III-4]) Alors

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[P(3V^2-b^2)-RT(2V+b)+a(T)]} - \frac{R}{P}\right] dP$$ ..... **[III-8]**

On intègre l'entropie d'une valeur proche de zéro à P .

$\Delta S'$ est supposée nulle à P = 0

$$\Delta S' = \frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{(3V^2-b^2)} Ln \left|\frac{(3V^2-b^2)P+a(T)-RT(2V+b)}{a(T)-RT(2V+b)}\right| - R \ \mathrm{lnP}$$

Or $a(T) = a_m$ = constante $\forall T$ *alors* $a'(T) = 0$

*et l'expression de l'*entropie *résiduelle est donnée par* :

$$\Delta S' = \frac{RV(V+b)}{(3V^2-b^2)} \ \mathbf{ln} \left|\frac{(3V^2-b^2)P+a(T)-RT(2V+b)}{a(T)-RT(2V+b)}\right| - \mathbf{R\ lnP}$$ ..... **[III-9]**

3 – énergie interne résiduelle : $\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$ ..... **[II-21]**

Calcul de $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Notre modèle mathématique $P = \frac{R\,T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$

$$f(P,V,T) = PV(V-b)(V+b) - RTV(V+b) + a(T)(V-b) = 0$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) dT = A\,dP + B\,dV + C\,dT = 0$$

$$A = \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right) = [V(V-b)(V+b)]$$

$$B = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right) = [P(3V^2 - b^2) - RT(2V+b) + a(T)]$$

$$C = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = [-RV(V+b) + a'(T)(V-b)]$$

$$\frac{df}{dT} = A\frac{dP}{dT} + B\frac{dV}{dT} + C = 0$$

$$A\frac{dP}{dT} = -B\frac{dV}{dT} - C$$

Pour V constante on a $dV = 0$ et $\frac{dV}{dT} = 0$ alors

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-C}{A} = \frac{-[-RV(V+b) + a'(T)(V-b)]}{[[V(V-b)(V+b)]]} = \frac{[RV(V+b) - a'(T)(V-b)]}{[V(V-b)(V+b)]}$$

Or $a(T) = a_m$ = constante $\forall\, T$ $alors$ $a'(T) = 0$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RV(V+b)}{V(V-b)(V+b)} = \frac{R}{V-b}$$ ..... **[III-10]**

$et\ l'expression\ de\ l'$énergie interne $résiduelle\ est\ donnée\ par$:

$$\Delta U' = \int_0^V \left[P - \frac{RT}{V-b}\right] dV = PV - RT\ln\ RTLn|V-b|$$ ..... **[III-11]**

avec $\Delta U'$ est supposée nulle à V = 0.

Tableau III –1 : Expressions des grandeurs résiduelles obtenues à partir de l'équation de Notre modèle

$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP$	$\Delta H' = A\ln\lvert B\rvert - VP$
	$A = \frac{RTV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP$	$\Delta S' = A\,Ln\,\lvert B\rvert - R\,LnP$
	$A = \frac{RV(V+b)}{3V^2 - b^2}$
	$B = \frac{(3V^2 - b^2)P + a(T) - RT(2V+b)}{a(T) - RT(2V+b)}$
$\Delta U' = \int_0^V \left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV$	$\Delta U' = PV - RTLn\lvert V - b\rvert$

III – 4 : Evaluation des Propriétés thermodynamiques

Tableau III – 2 : fonctions thermodynamiques des systèmes PVT

1	Enthalpie H	Gaz parfait	$H' = H'_0 + \int_{T_0}^{T} C_p \, dT$
		Gaz réel	$H = H' - \Delta H'$
2	Entropie S	Gaz parfait	$S' = S'_0 + C'_P \, Ln\frac{T}{T_0} - R \, Ln\frac{P}{P_0}$
		Gaz réel	$S = S' - \Delta S'$
3	Energie interne U	$U = H - PV$	
4	Energie libre A	$A = (U - TS)_{T,V}$	
5	Enthalpie libre G	$G = (U - TS + PV)_{TP} = A + PV = (H - TS)_{TP}$	

III - 5 Résultats et discutions

Résultats théoriques obtenus par l'application de notre modèle

Dans ce paragraphe Nous procédons avec les mêmes démarches appliquées dans le deuxième chapitre pour évaluer à l'aide de notre modèle l'ensemble des paramètres et propriétés thermodynamiques du mélange gazeux

Tableau III – 3 : Résultats théoriques, calculs des paramètres et des propriétés du GN par l'équation de Notre modèle

Dates	a_m	b_m	Racines			V_m	ρ (kg/m^3)	Densité	P_{th}
			V_1	V_2	V_3				
01 mai 2013	0,2264	3,03 E-05	3,434 E-04	6,856 E-07	6,856 E-07	0,000343412	54,72	0,653	72,37
2	0,2279	3,04 E-05	3,464 E-04	8,447 E-07	8,447 E-07	0,000346388	54,39	0,654	71,96
3	0,2284	3,03 E-05	3,411 E-04	1,112 E-06	1,112 E-06	0,000341104	55,12	0,653	72,14
4	0,2336	3,03 E-05	3,379 E-04	2,946 E-06	2,946 E-06	0,000337927	55,59	0,653	69,89
5	0,2262	3,03 E-05	3,387 E-04	1,028 E-06	1,028 E-06	0,000338697	55,27	0,650	72,15
6	0,2302	3,03 E-05	3,353 E-04	1,941 E-06	1,941 E-06	0,000335297	55,93	0,651	71,50
7	0,2251	3,03 E-05	3,459 E-04	5,930 E-07	5,930 E-07	0,000345888	54,23	0,652	71,97
8	0,2247	3,03 E-05	3,478 E-04	5,394 E-07	5,394 E-07	0,000347823	53,93	0,652	71,77
9	0,2252	3,03 E-05	3,449 E-04	7,478 E-07	7,478 E-07	0,000344889	54,37	0,651	71,78
10	0,2266	3,03 E-05	3,400 E-04	8,610 E-07	8,610 E-07	0,000340021	55,16	0,651	72,42

Tableau III – 4 : Valeurs d'enthalpies (H_i') de chaque composant du mélange gazeux à l'état gaz parfait

Calculées par l'équation de Notre modèle

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	951,279	979,215	893,079	624,777	829,35	721,68	949,242	964,956	909,957	887,259
CO_2	-38133,932	-38098,22	-38208,332	-38551,316	-38289,8	-38427,44	-38136,536	-38116,448	-38186,756	-38215,772
C_1	-73682,967	-73648,695	-73754,367	-74083,521	-73832,55	-73964,64	-73685,466	-73666,188	-73733,661	-73761,507
C_2	-82114,161	-82063,185	-82220,361	-82709,943	-82336,65	-82533,12	-82117,878	-82089,204	-82189,563	-82230,981
C_3	-102244,595	-102173,075	-102393,595	-103080,485	-102556,75	-102832,4	-102249,81	-102209,58	-102350,385	-102408,495
IC_4	-131025,415	-130932,775	-131218,415	-132108,145	-131429,75	-131786,8	-131032,17	-130980,06	-131162,445	-131237,715
nC_4	-122436,573	-122342,205	-122633,173	-123539,499	-122848,45	-123212,16	-122443,454	-122390,372	-122576,159	-122652,833
IC_5	-149102,773	-148989,205	-149339,373	-150430,099	-149598,45	-150036,16	-149111,054	-149047,172	-149270,759	-149363,033
nC_5	-142793,738	-142678,73	-143033,338	-144137,894	-143295,7	-143738,96	-142802,124	-142737,432	-142963,854	-143057,298
C_6	-162304,558	-162168,43	-162588,158	-163895,554	-162898,7	-163423,36	-162314,484	-162237,912	-162505,914	-162616,518

Tableau III – 5 : Valeurs d'entropies (S_i') de chaque composant du mélange gazeux (à l'état gaz parfait)

Calculées par l'équation de Notre modèle

Composants	1 01 mai 2013	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N_2	159,093332	159,2248849	158,9433472	158,3792245	158,7477472	158,4914876	159,1332545	159,2038594	159,0362211	158,8934362
CO_2	182,1360411	182,2910637	181,9369414	181,1424667	181,6872168	181,3386841	182,1742496	182,2580674	182,0440893	181,8821026
C_1	154,5799839	154,7306602	154,3899795	153,6381626	154,150278	153,8188329	154,6185098	154,6998807	154,4944841	154,3360532
C_2	199,1902479	199,3913408	198,8947375	197,6480903	198,5387683	198,0091068	199,2250918	199,334846	199,0299047	198,8302253
C_3	242,5166645	242,7797639	242,0913938	240,2361623	241,5924288	240,8189838	242,5469801	242,6916425	242,2642726	242,0138622
IC_4	270,005504	270,3323485	269,4468349	266,9659559	268,8008648	267,7768013	270,0311643	270,2117136	269,6584825	269,3559189
nC_4	284,6927727	285,0248327	284,1231892	281,5911209	283,4651914	282,4206228	284,7180521	284,9015376	284,3380088	284,0311781
IC_5	320,4735359	320,8635459	319,7826811	316,6818424	318,9910423	317,7186387	320,4945832	320,7106931	320,0327451	319,6785023
nC_5	326,5295931	326,9239494	325,829643	322,6861465	325,0279811	323,7384899	326,550323	326,7688798	326,0823504	325,7245516
C_6	368,0184326	368,476534	367,185084	363,4159401	366,2364171	364,6963074	368,0345072	368,2889509	367,4765603	367,0666082

Tableau III – 6 : Valeurs des grandeurs résiduelles $\Delta H', \Delta S' et\ \Delta U'$ du mélange gazeux Calculées par l'équation de Notre modèle

Jours	$\Delta H'$	$\Delta S'$	$\Delta U'$
1 (01 mai 2013)	-3272,005562	-133,6781784	24631,23673
2	-3282,029857	-133,6309301	24677,06931
3	-3247,306689	-133,6675817	24493,33996
4	-3143,322276	-133,4637363	23817,89083
5	-3225,059183	-133,6693382	24350,09069
6	-3179,123626	-133,6268103	24086,0373
7	-3273,857256	-133,6238045	24608,63663
8	-3280,974255	-133,5970817	24634,88836
9	-3259,61943	-133,6083492	24513,26119
10	-3246,693017	-133,6943435	24490,85258

Tableau III – 7 : Valeurs d'enthalpies (H') et d'entropies (S') du mélange gazeux (à l'état gaz parfait) Calculées par l'équation de Notre modèle

Jours	$H' = \sum y_i * H'_i$	$S' = \sum y_i * S'_i$
1 (01 mai 2013)	-70975,02985	161,1209716
2	-71033,38395	161,4509451
3	-71097,15717	160,9623166
4	-71407,90714	160,0887347
5	-71005,19003	160,4201708
6	-71234,70618	160,1903227
7	-70914,58498	161,0446786
8	-70884,30505	161,1303785
9	-70902,78963	160,864769
10	-71024,74897	160,7515292

Tableau III – 8 : Valeurs des propriétés réelles du mélange gazeux

Calculées par l'équation de Notre modèle

Jours	$H = H' - \Delta H'$	$S = S' - \Delta S'$	$U = H - PV$	$A = (U - TS)_{T,V}$	$G = (H - TS)_{T,P}$
1 (01 mai 2013)	-67703,02429	294,79915	-70139,48095	-167670,8317	-165234,3751
2	-67751,35409	295,0818752	-70195,17213	-168103,3383	-165659,5203
3	-67849,85048	294,6298983	-70262,29695	-167148,3927	-164735,9462
4	-68264,58487	293,552471	-70579,86242	-164405,1032	-162089,8257
5	-67780,13085	294,0895091	-70175,93526	-166240,2734	-163844,469
6	-68055,58255	293,8171331	-70405,96981	-165294,2129	-162943,8257
7	-67640,72772	294,6684831	-70081,35743	-167548,8516	-165108,2219
8	-67603,3308	294,7274601	-70050,54707	-167696,7019	-165249,4856
9	-67643,1702	294,4731182	-70070,31942	-167075,654	-164648,5048
10	-67778,05595	294,4458726	-70192,05595	-166958,7475	-164544,7475

Tableau III – 9 : Equilibre liquide – vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par l'équation de notre modèle

Jours	$P\ (Kg/Cm^2)$	T (°C)	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,886	0,00177
2	70,44	58,65	0,886	0,00216
3	70,55	55,69	0,882	0,00288
4	68,47	46,47	0,871	0,00760
5	70,54	53,5	0,882	0,00268
6	69,95	49,8	0,875	0,00507
7	70,39	57,62	0,887	0,00152
8	70,2	58,16	0,888	0,00138
9	70,21	56,27	0,886	0,00192
10	70,8	55,49	0,884	0,00224

Chapitre IV

Comparaison des résultats et Performance des équations

1 – Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une série de résultats évaluées par les différentes méthodes et comparées aux mesures expérimentales et les résultats de Peng – Robinson.

Le critère de comparaison utilisé dans notre étude est basé sur l'estimation du pourcentage de la moyenne des écarts absolus ($\% AAD : average\ of\ absolute\ deviation$) et les résultats sont comparés à ceux obtenus par l'équation SRK originale et les autres équations d'état cubiques classiques.

2- Comparaison des résultats

Pour la pression de saturation et comparativement aux mesures expérimentales, la méthode de Peng- Robinson a surclassé par ses qualités de précision (Voir Tableau IV -1) toutes les équations d'état avec un $\% AAD = 0{,}098$ et notre modèle vient en seconde position avec un $\% AAD = 0{,}12$

Pour le reste des autres paramètres et propriétés nous ne disposons pas de mesures expérimentales et nous avons pris les résultats de Peng- Robinson comme référence pour le calcul du pourcentage de la moyenne des écarts absolus ($\% AAD$).

Pour le volume molaire du mélange gazeux nos résultats sont très proches de ceux obtenus par l'équation de Peng- Robinson avec un $\% AAD = 0{,}60$ (Voir Tableau IV -2)

Le tableau IV -3 : la masse volumique est estimée avec un meilleur $\% AAD = 0{,}54$ et il en est de même pour l'enthalpie libre G (voir tableau IV -8) qui est estimée avec un $\% AAD = 0{,}007$. Ces résultats sont largement améliorés et illustrent les qualités d'ajustement de notre modèle par rapport à l'équation de Soave originale et les autres équations d'état.

Les valeurs du facteur de compressibilité Z^V et Z^L pour les deux fractions liquide et vapeur du mélange gazeux sont très proches des résultats de Peng- Robinson et confirment la supériorité de notre modèle par rapport à l'équation de Soave originale (Voir Tableau IV -9 et Tableau IV -10)

Pour le reste des propriétés à savoir l'enthalpie molaire, entropie, énergie interne et énergie libre les résultats de notre modèle viennent en second rang (voir tableaux IV - 4, 5,6 et 7).

Tableau IV -1 : Valeurs expérimentales et théoriques des pressions de saturation calculées par les différentes équations d'états

Pressions de saturation en (kg/cm2)						
		VDW	RK	SRK	PR	Notre modèle
Date	Pexp (kg/cm2)	Pth	Pth	Pth	Pth	Pth
01/05/2013	72,37	70,76	58,11	72,90	72,43	72,37
02/05/2013	71,94	70,44	57,85	72,49	72,03	71,96
03/05/2013	72,21	70,55	57,81	72,68	72,21	72,14
04/05/2013	70,14	68,47	55,78	70,44	70,01	69,89
05/05/2013	72,24	70,54	57,75	72,69	72,22	72,15
06/05/2013	71,72	69,95	57,06	72,06	71,60	71,50
07/05/2013	71,92	70,39	57,86	72,47	72,01	71,97
08/05/2013	71,69	70,20	57,67	72,26	71,81	71,77
09/05/2013	71,76	70,21	57,67	72,29	71,83	71,78
10/05/2013	72,48	70,80	58,02	72,96	72,48	72,42

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{n} * \sum \frac{\lvert Pex - Pth \rvert}{Pex}$
PR	0,097843176
Notre modèle	0,120426901
SRK	0,663311167
VDW	2,249436563
RK	19,88951287

Tableau IV - 2 : Comparaison des volumes molaires

avec les résultats de Peng-Robinson

Volume molaire $V_m\ (m^3)$					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	**3,413 E-04**	**3,434 E-04**	**3,548 E-04**	**4,240 E-04**	**3 ,468 E-04**
2	**3,445 E-04**	**3,464 E-04**	**3,580 E-04**	**4,274 E-04**	**3,499 E-04**
3	**3,392 E-04**	**3,411 E-04**	**3,528 E-04**	**4,228 E-04**	**3,447 E-04**
4	**3,365 E-04**	**3,379 E-04**	**3,507 E-04**	**4,237 E-04**	**3,422 E-04**
5	**3,364 E-04**	**3,387 E-04**	**3,501 E-04**	**4,200 E-04**	**3,420 E-04**
6	**3,335 E-04**	**3,353 E-04**	**3,474 E-04**	**4,189 E-04**	**3,391 E-04**
7	**3,436 E-04**	**3,459 E-04**	**3,571 E-04**	**4,261 E-04**	**3,489 E-04**
8	**3,455 E-04**	**3,478 E-04**	**3,590 E-04**	**4,279 E-04**	**3,508 E-04**
9	**3,426 E-04**	**3,449 E-04**	**3,561 E-04**	**4,254 E-04**	**3,479 E-04**
10	**3,378 E-04**	**3,400 E-04**	**3,514 E-04**	**4,211 E-04**	**3,433 E-04**

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} * \sum \frac{\lvert V_{PR} - Vth \rvert}{V_{PR}}$
Notre modèle	**0,602414214**
SRK	**4,014685**
VDW	**1,608987**
RK	**24,600101**

Tableau IV - 3 : Comparaison des masses volumiques

avec les résultats de Peng-Robinson

Masse volumique ρ_m (kg/m^3)					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	55,06	54,72	52,96	44,32	54,2
2	54,69	54,39	52,62	44,08	53,85
3	55,43	55,12	53,29	44,47	54,55
4	55,82	55,59	53,56	44,34	54,9
5	55,64	55,27	53,48	44,57	54,75
6	56,24	55,93	53,99	44,77	55,3
7	54,59	54,23	52,53	44,02	53,76
8	54,3	53,93	52,26	43,84	53,48
9	54,73	54,37	52,65	44,07	53,89
10	55,51	55,16	53,37	44,54	54,62

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{n} * \sum \frac{\lvert \rho_{PR} - \rho th \rvert}{\rho_{PR}}$
Notre modèle	0,535219108
SRK	3,472222068
VDW	1,4169943
RK	17,76388434

Tableau IV - 4 : Comparaison des enthalpies molaires

avec les résultats de Peng-Robinson

Enthalpie molaire *H* (joules /mole)					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	-67489,75112	-67703,02429	-67660,25389	-67707,3502	-67970,30159
2	-67538,43429	-67751,35409	-67708,20615	-67754,54538	-68017,2687
3	-67633,97011	-67849,85048	-67805,7839	-67851,09809	-68115,59743
4	-68047,11382	-68264,58487	-68219,89627	-68255,68023	-68519,73638
5	-67564,79083	-67780,13085	-67736,92595	-67781,43468	-68046,06605
6	-67833,89694	-68055,58255	-68008,93602	-68050,43115	-68317,59709
7	-67430,10616	-67640,72772	-67599,22689	-67646,40849	-67907,16478
8	-67394,60134	-67603,3308	-67562,45705	-67608,67551	-67869,30319
9	-67434,38596	-67643,1702	-67602,74514	-67648,53875	-67909,56214
10	-67561,87676	-67778,05595	-67734,39331	-67780,34709	-68045,39079

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} \sum \left\lvert \frac{H_{PR} - H_{th}}{H_{PR}} \right\rvert$
Notre modèle	0,316721744
SRK	0,252965027
VDW	0,708521671
RK	0,318915403

Tableau IV- 5 : Comparaison des entropies molaires avec les résultats de Peng-Robinson

Entropie Molaire S ($joules\ mole^{-1}\ K^{-1}$)					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	295,482759	294,79915	294,6282232	294,8492582	294,0838174
2	295,7575912	295,0818752	294,9099396	295,139469	294,3639061
3	295,3175722	294,6298983	294,4528652	294,6726608	293,905135
4	294,2402205	293,552471	293,3484372	293,5644798	292,7996037
5	294,7881397	294,0895091	293,9148241	294,1368582	293,3658345
6	294,5239403	293,8171331	293,6312985	293,8462166	293,074318
7	295,3520438	294,6684831	294,503924	294,7243363	293,9641851
8	295,4051219	294,7274601	294,5638054	294,798441	294,0268251
9	295,1542594	294,4731182	294,3058358	294,5268292	293,7662292
10	295,1429486	294,4458726	294,2736295	294,4935476	293,7248228

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} * \sum \frac{\lvert S_{PR} - Sth \rvert}{S_{PR}}$
Notre modèle	0,233119374
SRK	0,292496981
VDW	0,477446574
RK	0,217297427

Tableau IV - 6 : Comparaison des valeurs de l'énergie interne avec les résultats de Peng-Robinson

Energie Interne U $(joules\ mole^{-1})$					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	-69913,31573	-70139,48095	-70196,03036	-70122,90314	-70376,14159
2	-69971,21223	-70195,17213	-70252,46301	-70176,30519	-70433,63694
3	-70035,30658	-70262,29695	-70319,65684	-70247,37926	-70499,77243
4	-70356,75745	-70579,86242	-70641,78921	-70572,73768	-70816,83776
5	-69946,63475	-70175,93526	-70231,9033	-70159,37585	-70411,23076
6	-70174,93616	-70405,96981	-70463,21484	-70393,80703	-70643,09169
7	-69855,85479	-70081,35743	-70136,38738	-70063,48162	-70314,91684
8	-69826,98908	-70050,54707	-70105,72568	-70027,98855	-70283,6326
9	-69847,0289	-70070,31942	-70126,51661	-70053,71698	-70304,27381
10	-69962,24382	-70192,05595	-70247,93684	-70175,66297	-70428,29668

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} * \sum \frac{\lvert U_{PR} - Uth \rvert}{U_{PR}}$
Notre modèle	0,323296575
SRK	0,404536708
VDW	0,66032395
RK	0,300475992

Tableau IV - 7 : Comparaison des valeurs de l'énergie libre avec les résultats de Peng-Robinson

Energie libre A ($joules\ mole^{-1}$)					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	-167670,8317	-167670,8317	-167670,8317	-167670,8317	-167670,8317
2	-168103,581	-168103,3383	-168103,581	-168103,581	-168103,581
3	-167147,537	-167148,3927	-167147,537	-167147,537	-167147,537
4	-164401,8167	-164405,1032	-164401,8167	-164460,5296	-164401,4471
5	-166239,1806	-166240,2734	-166239,1806	-166239,1806	-166239,1806
6	-165291,4427	-165294,2129	-165291,4427	-165291,4427	-165291,4427
7	-167549,4503	-167548,8516	-167549,4503	-167549,4503	-167549,4503
8	-167697,66	-167696,7019	-167697,66	-167697,66	-167697,66
9	-167076,745	-167075,654	-167076,745	-167076,745	-167076,745
10	-166958,0224	-166958,7475	-166958,0224	-166958,0224	-166958,0224

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} * \sum \frac{\lvert A_{PR} - Ath \rvert}{A_{PR}}$
Notre modèle	0,000700472
SRK	0
VDW	0,000022483
RK	0,003571305

Tableau IV - 8 : Comparaison des valeurs d'enthalpie libre avec les résultats de Peng-Robinson.

Enthalpie libre G ($joules\ mole^{-1}$)					
Jours	**PR**	**Notre modèle**	**SRK**	**RK**	**VdW**
1	-165247,2671	-165234,3751	-165135,0553	-165255,2788	-165264,9917
2	-165670,803	-165659,5203	-165559,3241	-165681,8212	-165687,2128
3	-164746,2006	-164735,9462	-164633,6641	-164751,2558	-164763,362
4	-162092,1731	-162089,8257	-161979,9238	-162143,4722	-162104,3457
5	-163857,3367	-163844,469	-163744,2032	-163861,2394	-163874,0159
6	-162950,4035	-162943,8257	-162837,1639	-162948,0668	-162965,9481
7	-165123,7017	-165108,2219	-165012,2898	-165132,3772	-165141,6983
8	-165265,2723	-165249,4856	-165154,3914	-165278,347	-165283,3306
9	-164664,1021	-164648,5048	-164552,9736	-164671,5668	-164682,0334
10	-164557,6554	-164544,7475	-164444,4789	-164562,7066	-164575,1166

Méthodes	$\% AAD = \frac{100}{10} * \sum \frac{\lvert G_{PR} - Gth \rvert}{G_{PR}}$
Notre modèle	0,007041738
SRK	0,068211992
VDW	0,010160261
RK	0,007079942

Tableau IV - 9 : Valeurs du facteur de compressibilité Z^V du mélange gazeux évaluées par les différentes méthodes

Date	P $\left(Kg/_{Cm^2}\right)$	$T(°C)$	VdW	RK	SRK	PR	Notre modèle
			Z^V	Z^V	Z^V	Z^V	Z^V
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,875	0,8782	0,922	0,881	0,886
2	70,44	58,65	0,876	0,8787	0,922	0,882	0,886
3	70,55	55,69	0,872	0,8765	0,919	0,878	0,882
4	68,47	46,47	0,864	0,8720	0,911	0,869	0,871
5	70,54	53,5	0,871	0,8756	0,919	0,877	0,882
6	69,95	49,8	0,866	0,8728	0,914	0,872	0,875
7	70,39	57,62	0,876	0,8789	0,923	0,882	0,887
8	70,2	58,16	0,877	0,8783	0,923	0,883	0,888
9	70,21	56,27	0,874	0,8782	0,921	0,881	0,886
10	70,8	55,49	0,872	0,8767	0,920	0,879	0,884

Tableau IV - 10 : Valeurs du facteur de compressibilité Z^L du mélange gazeux évaluées par les différentes méthodes

Date	P $\left(Kg/_{Cm^2}\right)$	$T(°C)$	VdW	RK	SRK	PR	Notre modèle
			Z^L	Z^L	Z^L	Z^L	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,09430	0,0507	0,0154	0,00631	0,00177
2	70,44	58,65	0,09400	0,0503	0,0152	0,00639	0,00216
3	70,55	55,69	0,09540	0,0509	0,0147	0,00720	0,00288
4	68,47	46,47	0,09900	0,0510	0,0113	0,01125	0,00760
5	70,54	53,5	0,09593	0,0511	0,0145	0,00753	0,00268
6	69,95	49,8	0,09798	0,0515	0,0131	0,00935	0,00507
7	70,39	57,62	0,09385	0,0503	0,0152	0,00632	0,00152
8	70,2	58,16	0,09340	0,0499	0,0152	0,00619	0,00138
9	70,21	56,27	0,09430	0,0504	0,0149	0,00675	0,00192
10	70,8	55,49	0,09534	0,0510	0,0150	0,00695	0,00224

Tableau IV – 11 : Equilibre liquide –vapeur et valeurs des facteurs de compressibilités Z^V et Z^L du mélange gazeux évaluées par les différentes méthodes

Date	P (Kg/Cm^2)	T(°C)	VdW		RK		SRK		PR		Notre modèle	
			Z^V	Z^L	Z^V	Z^L	Z^V	Z^L	Z^V	Z^L	Z^V	Z^L
1 (01 mai 2013)	70,76	57,69	0,875	0,09430	0,8782	0,0507	0,922	0,0154	0,881	0,00631	0,886	0,00177
2	70,44	58,65	0,876	0,09400	0,8787	0,0503	0,922	0,0152	0,882	0,00639	0,886	0,00216
3	70,55	55,69	0,872	0,09540	0,8765	0,0509	0,919	0,0147	0,878	0,00720	0,882	0,00288
4	68,47	46,47	0,864	0,09900	0,8720	0,0510	0,911	0,0113	0,869	0,01125	0,871	0,00760
5	70,54	53,5	0,871	0,09593	0,8756	0,0511	0,919	0,0145	0,877	0,00753	0,882	0,00268
6	69,95	49,8	0,866	0,09798	0,8728	0,0515	0,914	0,0131	0,872	0,00935	0,875	0,00507
7	70,39	57,62	0,876	0,09385	0,8789	0,0503	0,923	0,0152	0,882	0,00632	0,887	0,00152
8	70,2	58,16	0,877	0,09340	0,8783	0,0499	0,923	0,0152	0,883	0,00619	0,888	0,00138
9	70,21	56,27	0,874	0,09430	0,8782	0,0504	0,921	0,0149	0,881	0,00675	0,886	0,00192
10	70,8	55,49	0,872	0,09534	0,8767	0,0510	0,920	0,0150	0,879	0,00695	0,884	0,00224

Conclusion générale et perspectives

Nous avons appris dans ce mémoire à manipuler un groupe d'équations d'état appliquées aux gaz parfaits et réels aussi bien pour les substances pures que pour les mélanges.

Les mesures expérimentales sont irremplaçables mais limitées, la connaissance des données physico chimiques est un élément essentiel en génie des procédés notamment Pour la conception des procédés de séparation.

Nous avons développé un modèle prédictif pour prédire avec précision le comportement des fluides pétrolier (gaz naturel) , celui-ci est une équation d'état du troisième degré qui n'est autre qu'une variante de l'équation de Soave et Redlich-Kwong (SRK) comportant une fonction $\alpha(T_r)$ dépendant de la température réduite.

la résolution de cet équation cubique par la méthode de cardan et l'application de la méthode des fonctions (grandeurs) résiduelles nous ont permis de calculer à l'aide d'un outil (logiciel) Excel un nombre considérable de propriétés physiques et thermodynamiques du mélange de gaz naturel.

La non disponibilité des mesures expérimentales dans les conditions opératoires de température et de pression a limité le champ d'application de notre modèle et en effet on ne peut évaluer un nombre importants de paramètres ayant une utilité importante dans l'industrie gazière tels que la viscosité, le coefficient de joule –Thomson, le coefficient de fugacité et la tension de vapeur.

La comparaison avec les valeurs expérimentales et les résultats de Peng – Robinson confirme la précision de notre modèle et sa qualité d'ajustement par rapport à l'équation de SRK originale et les autres équations d'états.

Les perspectives sont nombreuses, nous proposons de réaliser des mesures complémentaires sur le mélange Pour mieux apprécier les performances du modèle, maitriser et développer les techniques de résolution des équations algébriques d'ordre n et introduire des paramètres supplémentaires afin d' augmenter les précisions de calculs .

TABLEAUX ET REFERENCES

CONSTANTES PHYSIQUES DES CONSTITUANTS DU GAZ NATUREL				
Composés	M Kg /kmol	T_{fs} (K)	T_b (K)	V_l m^3/kmol
Eléments				
Hydrogène……..	2,016	13,95	20,39	0,028604
Hélium……	4,003	1,76	4,22	0,032275
Azote……..	28,014	63,15	77,35	0,034678
Oxygène……..	31,999	54,36	90,17	0,028020
Composés minéraux				
Eau……	18,015	273,15	373,15	0.018069
Oxyde de carbone…….	28,010	68,15	81,70	0.035456
Dioxyde de carbone …	44,010	216,58	194,67	0.037278
Hydrogène sulfurés….	34,082	187,68	212,80	0.036142
Paraffines				
Méthane …….	16,043	90,67	111,66	0,037832
Ethane……	30,070	90,35	184,55	0,055203
Propane ……	44,097	85,46	231,11	0,075642
i-Butane……	58,123	113,54	261,43	0,097704
n-Butane …….	58,123	134,86	272,65	0,096553
n-Pentane ……..	72,150	143,42	309,22	0,116126
n-Hexane…….	86,177	177,84	341,88	0,131306
n-Heptane …….	100,204	182,57	371,58	0,147014
n-Octane …….	114,231	216,38	398,83	0,163507
n-Nonane……	128,258	219,63	423,97	0,179321
n-Décane…….	142,285	243,49	447,30	0.195342
Cycloparaffines				
Cyclopentane…….	70,134	179,31	322,40	0,093509
Cyclohexane……	84,161	279,69	353,87	0,108860
Aromatiques				
Benzène…….	78,114	278,68	353,24	0,089495
Toluène……..	92,141	178,18	383,78	0,106556
Ethylbenzène…….	106,167	178,20	409,35	0,122681
Isopropylbenzène……..	120,194	177,14	425,56	0,139798

Références : A. ROJEY. GAZ NATUREL – production, Traitement et Transport

Publication de l'institut français de pétrole. Pages 83.

COORDONNEES CRITIQUES ET FACTEURS ACENTRIQUES			
Composés	T_c (K)	P_c MPa	ω
Eléments			
Hélium.....	5,20	0,228	- 0,3900
Hydrogène.....	33,18	1,313	- 0,2150
Azote.....	126,10	3,394	0,0403
Oxygène.....	154,58	5,043	0,0218
Composés minéraux			
Oxyde de carbone	132,92	3,499	0,0663
Dioxyde de carbone	304,19	7,382	0,2276
Hydrogène sulfuré.....	373,53	8,963	0,0827
Eau	647,13	22,055	0,3449
Paraffines			
Méthane	190,58	4,604	0,0108
Ethane.....	305,42	4,880	0,0990
Propane	369,82	4,249	0,1518
i-Butane.....	408,14	3,648	0,1770
n-Butane	425,18	3,797	0,1993
n-Pentane	469,65	3,369	0,2486
n-Hexane.....	507,43	3,012	0,3046
n-Heptane	540,26	2,736	0,3511
n-Octane	568,83	2,486	0,3962
n-Nonane.....	595,65	2,306	0.4377
n-Décane.....	618,45	2,123	0,4842
Cycloparaffines			
Cyclopentane.....	511,76	4,502	0,1943
Cyclohexane.....	553,54	4,075	0,2118
Aromatiques			0,2108
Benzène.....	562,16	4,898	0,2641
Toluène.....	591,79	4,109	0,3036
Ethylbenzène.....	617,17	3,609	0,3377
Isopropylbenzène.....	631,15	3,209	

Références : A. ROJEY - GAZ NATUREL – production, Traitement et Transport

Publication de l'institut français de pétrole. Pages 128.

CONSTANTES PHYSIQUES DES CONSTITUANTS DU GAZ NATUREL							
Composés	Z_c	ρ^L (g/cm^3)	C_p^0 $(J.mol^{-1}.K^{-1})$	S^0 $(J.mol^{-1}.K^{-1})$	Δh_f^0 $(J.mol^{-1})$	Δh^σ $(J.mol^{-1})$	Δg_f^0 $(J.mol^{-1})$
Eléments							
Hydrogène.....	0,031	-	28,8	130,6	0	-	0
Hélium.....	-	-	-	-	-	-	-
Azote.....	0,292		29,1	191,5	0	5543	0
Oxygène.....	0,288	0,808 1,142	29,3	205	0	6825	0
Composés minéraux							
Eau.....	0,229	0,973	33,6	188,7	-241820	40800	-228600
Oxyde de carbone.....	-	-	-	-	-	-	-
Dioxyde de carbone ...	0,274	1,18	37,2	213,7	-39350	15300	-39440
Hydrogène sulfurés....	0,284	0,943	34,2	205,6	-20630	18890	-33440
Paraffines							
Méthane	0,288	0,424	35,7	186,3	-74850	8165	-50820
Ethane.....	0,284	0,545	53,1	229,1	-83850	14690	-31950
Propane	0,280	0,583	74,5	270,2	-104680	18800	-24400
i-Butane.....	0,282	0,595	96,5	295,4	-134180	21400	-20760
n-Butane	0,274	0,602	98,3	309.9	-125650	22435	-16560
n-Pentane	0,269	0,610	119,8	349,5	-146710	25990	-8770
n-Hexane.....	0,264	0,615	141,8	388,7	-166940	29110	-80
n-Heptane	0,263	0,615	164,4	428	-187650	31730	8150
n-Octane	0,259	0,612	187	467,2	-208820	34765	15920
n-Nonane.....	0,255	0,608	209,4	506,4	-228870	37150	24730
n-Décane.....	0,249	0,604	232,1	545,7	-249530	40020	32970
Cycloparaffines							
Cyclopentane.....	0,273	0,725	83,3	292,9	-77030	27260	38870
Cyclohexane.....	0,273	0,721	107,1	298,2	-123140	29980	31760
...							
Aromatiques							
Benzène.....	0,271	0,816	82,3	269,2	82927	30750	129658
Toluène.....	0,264	0,780	104,7	319,7	49999	33600	122290
Ethylbenzène.....	0,263	0,761	127,1	360,5	29970	35920	130574
Isopropylbenzène.....	-	-	-	-	-	-	-

Référence : J. VIDAL . THERMODYNAMIQUE

Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.

Matrice des coefficients d'interactions binaires $K_{i,j}$ du mélange gazeux évaluée par les équations de Redlich-Kwong (RK) et Soave (SRK))

Composants	N2	CO2	C1	C2	C3	IC4	nC4	IC5	nC5	C6
N2	0	-0,0171	0,031199	0,031899	0,0886	0,13150001	0,0597	0,093	0,093598	0,16500001
CO2	-0,0171	0	0,0956	0,1401	0,13680001	0,13680001	0,14120001	0,12970001	0,1347	0,142
C1	0,031199	0,0956	0	0,00295295	0,00747722	0,01369935	0,01289789	0,01817552	0,01847102	0,02397786
C2	0,031899	0,1401	0,00295295	0	0,00185286	0,00511365	0,00464288	0,00791956	0,00811359	0,01188016
C3	0,0886	0,13680001	0,00747722	0,00185286	0	0,00153851	0,00132268	0,00305075	0,00316586	0,00557289
IC4	0,13150001	0,13680001	0,01369935	0,00511365	0,00153851	0	0,00047251	0,00077257	0,00081462	0,00195846
nC4	0,0597	0,14120001	0,01289789	0,00464288	0,00132268	0,00047251	0	0,00092632	0,00097665	0,00226403
IC5	0,093	0,12970001	0,01817552	0,00791956	0,00305075	0,00077257	0,00092632	0	0,00039999	0,00080901
nC5	0,093598	0,1347	0,01847102	0,00811359	0,00316586	0,00081462	0,00097665	0,00039999	0	0,00076088
C6	0,16500001	0,142	0,02397786	0,01188016	0,00557289	0,00195846	0,00226403	0,00080901	0,00076088	0

Références : logiciel hysys

Matrice des coefficients d'interactions binaires $K_{i,j}$ évaluée par l'équation de Peng-Robinson (PR)

Composants	N_2	CO_2	C_1	C_2	C_3	IC_4	nC_4	IC_5	nC_5	C_6
N_2	0	-2,00E-02	3,60E-02	5,00E-02	8,00E-02	9,50E-02	9,00E-02	9,50E-02	0,1	0,149
CO_2	-2,00E-02	0	0,1	0,12980001	0,13500001	0,12980001	0,12980001	0,125	0,125	0,125
C_1	3,60E-02	0,1	0	2,95E-03	7,48E-03	1,37E-02	1,29E-02	1,82E-02	1,85E-02	2,40E-02
C_2	5,00E-02	0,12980001	2,95E-03	0	1,85E-03	5,11E-03	4,64E-03	7,92E-03	8,11E-03	1,19E-02
C_3	8,00E-02	0,13500001	7,48E-03	1,85E-03	0	1,54E-03	1,32E-03	3,05E-03	3,17E-03	5,57E-03
IC_4	9,50E-02	0,12980001	1,37E-02	5,11E-03	1,54E-03	0	4,73E-04	7,73E-04	8,15E-04	1,96E-03
nC_4	9,00E-02	0,12980001	1,29E-02	4,64E-03	1,32E-03	4,73E-04	0	9,26E-04	9,77E-04	2,26E-03
IC_5	9,50E-02	0,125	1,82E-02	7,92E-03	3,05E-03	7,73E-04	9,26E-04	0	4,00E-04	8,09E-04
nC_5	0,1	0,125	1,85E-02	8,11E-03	3,17E-03	8,15E-04	9,77E-04	4,00E-04	0	7,61E-04
C_6	0,149	0,125	2,40E-02	1,19E-02	5,57E-03	1,96E-03	2,26E-03	8,09E-04	7,61E-04	0

Références : logiciel hysys.

Références Bibliographiques

[1] – **jean VIDAL.** Thermodynamique – Application au Génie Chimique et à l'industrie Pétrolière. (Publication de l'institut français de pétrole).

[2] – **A. ROJEY.** Le Gaz Naturel – Production, Traitement et Transport (Publication de l'institut français de pétrole).

[3] – **SERIE SCHAUM -** Thermodynamique – Théorie et Applications.

[4] – **H. Zendaoui** – Département Chimie et environnement, Chromatographie Tomes1et2. IAP (Institut Algérien de pétrole).

[5] – **BELKADI A / KARIM** Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la Prédiction des Propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis Thermodynamique, Thèse de doctorat, 2008, université de Toulouse.

[6] – **A. KUROSH**. Cours d'algèbre supérieure – Edition MIR Moscou 1973, pages 240-242

[7] – **KURT ARBENZ ET ALFRED WOHLHAUSER**. Analyse numérique-méthodes mathématiques pour l'ingénieur.

[8] - **Kh. Nasrifar and O. Bolland (2005) .** Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State - *Energy & Fuels* **2005,** *19*, 561-572.

[9] – **Rahim Masoudi, mosayyeb Arjmandi, Brahman Tohidi** . Extension of valderrama patel – Teja equation of state to modelling single and Mixede electrolyt solutions, Chemical Engineering Science 58 (2003) 1743 – 1749.

[10] **-J.F. Estela-Uribe , J. Jaramillo , M.A. Salazar , J.P.M. Trusler** Virial equation of state for natural gas systems , Fluid Phase Equilibria 204 (2003) 169–182.

[11]**- J.F. Estela-Uribe , A. De Mendoza, J.P.M. Trusler** Extended corresponding states model for fluids and fluid mixtures II. Application to mixtures and natural gas systems Fluid Phase Equilibria 216 (2004) 59–84.

[12] – **J.F.Estela – Urbide , J. Jaramillo** , Generalised virial equation of state for natural gaz systems, Fluid Phase Equilibria 231 (2005) 84–98.

[13] **- J.F. Estela-Uribe** .A Helmholtz energy model for liquefied natural gas systems, Fluid Phase Equilibria 246 (2006) 64–70

[14] - **M.F. Alfradique and M. Castier ,** Calculation of Phase Equilibrium of NaturalGases with the Peng-Robinson and PC-SAFT Equations of State. *Rev. IFP*, Vol. 62 (2007), No. 5, pp. 707-714.

[15]- **Mahmood Farzaneh-Gord , Hamid Reza Rahbari.** Developing novel correlations for calculating natural gas thermodynamic properties , Chemical and Process Engineering 2011, 32 (4), 435-452.

[16]- **Ehsan Heidaryan , Jamshid Moghadasi , Masoud Rahimi ,** New correlations to predict natural gas viscosity and compressibility factor **.** Journal of Petroleum Science and Engineering 73 (2010) 67–72.

[17]- **Ehsan Heidaryan , Amir Salarabadi , Jamshid Moghadasi .** A novel correlation approach for prediction of natural gas compressibility factor , Journal of Natural Gas Chemistry 19(2010)189–192.

[18]- **Daimler N. Justo-Garcíaa, Fernando García-Sánchezа , Néstor L. Díaz-Ramírez,Enrique Díaz-Herrerac,** Modeling of three-phase vapor–liquid–liquid equilibria for a natural-gas system rich in nitrogen with the SRK and PC-SAFT EoS, Fluid Phase Equilibria 298 (2010) 92–96.

[19]- **Hajir Karimi ,Fakhri Yousefi ,and Mohammad Mehdi Papari** .Prediction of Volumetric Properties (*p*-*v*-*T*) of Natural Gas Mixtures Using Extended Tao-Mason Equation of State. THERMODYNAMICS AND CHEMICAL ENGINEERING DATA - *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**(3) 496-503 (2011).

[20]- **Kennet h E. starling ,** Modern methods of equation of state development, Proc. Okla. Aad. Sci. 54: 156-162 (1974).

[21]- **F. Farshchi Tabrizi , Kh. Nasrifar ,** Application of predictive equations of State in calculating natural gas phase envelopes and critical points, Journal of Natural Gas Science and Engineering 2 (2010) 21–28.

[22]- **JOSE 0. VALDERRAMA and S. OBAID-UR-REHMAN.** Generalised interaction parameters in cubic equations of state for CO_2 – n- alcanes mixtures . Fluid phase equilibria,40 (1988) 217-233.

[23]- **Loïc BENAYOUN.** Méthodes géométriques pour l'étude des systèmes thermodynamiques et la génération d'équation d'état, Thèse de doctorat, 1999, Institut national polytechnique de Grenoble.

[24]- **Junwei QIAN.** Développement du modèle *E*-PPR78 pour prédire les équilibres de phases et les grandeurs de mélange de systèmes complexes d'intérêt pétrolier sur de larges gammes de températures et de pressions. Thèse de doctorat, 2011, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE ENSIC – NANCY

[25]- **LUO Mingjian , MA Peisheng and XIA Shuqian .** A Modification of ***a*** in SRK Equation of State and Vapor-Liquid Equilibria Prediction . *Chin.* ***J. Chem.*** *Eng.,* 15(1) 102-109 (2007).

[26]- **E.M. Mansour , A.B. Farag , F.S. El-Dars, S.M. Desouky , M.H. Batanoni M.R.M. Mahmoud.** Predicting PVT properties of Egyptian crude oils by a modified Soave–Redlich–Kowng equation of state . Egyptian Journal of Petroleum (2013) 22, 137-148.

[27]- **Lamia BEN GAÏDA.** Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de doctorat, 2007, Université BLAISE PASCAL.

[28]**- BEZAZE Hassina.** Modélisation Thermodynamique des Equilibres de Phases à Haute Pression, Thèse de doctorat, 2012, Université Mentouri – Constantine (Algérie).

[29]- **ROMAIN PRIVAT ,** Développement du modèle PPR 78 Pour décrire Comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers. Thèse de doctorat, 2008, Institut National polytechnique de Lorraine – NANCY UNIVERSITE.

[30]- **Xavier COURTIAL**. Détermination de coefficients de partage et de limites de solubilité du Méthanol dans des mélanges liquides comportant azote et hydrocarbure(s) aux conditions opératoires des unités de fractionnement du gaz naturel. Thèse de doctorat, 2008, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[31]- **J. Duclaux** Théorie Des Gaz Et Equations D'état, Journal de physique, Tome 11, mai 1950, page 235.

[32]- **BRUCE E. POLING. JOHN M. PRAUSNITZ. JOHN P. OCONNELL,** The properties of gazes and liquids ,(2004).

ملخص

نقدم في هذه المذكرة نموذج رياضي لوصف ودراسة دقيقة لسلوك السوائل البترولية (الغاز الطبيعي) . هذا النموذج يتمثل في دالة حالة و هي معادلة من الدرجة الثالثة تحصلنا عليها من المعادلة الأصلية (Equation de SRK).

السائل المرجعي في هذه الدراسة هو خليط من الغاز الطبيعي حيث النسبة المئوية العالية من تركيبه هي من غاز الميثان(CH4) . إن القياسات التجريبية ضرورية للحصول على هذا النموذج و تتمثل في التركيب الكيمياوي و النسبة المولية لكل عنصر من هذا المزيج ' حيث الضغط حوالي 70 بار و درجات الحرارة تتراوح بين K (330-318).

إن المقارنة مع القياسات التجريبية و نتائج معادلة PR أثبتت دقة هذا النموذج و صحة نتائجه بالنسبة للمعادلة الأصلية (SRK) و المعادلات الأخرى المعمول بها.

الكلمات المفتاحية: معدلات الحالة، الغاز الطبيعي، حساب الخصائص، معادلة **SRK**، النموذج الجديد.

Résumé

Nous présentons dans ce mémoire un modèle prédictif pour décrire et prédire avec précision le comportement des fluides pétroliers (Gaz naturel). Celui-ci est une équation d'état cubique variante de l'équation de Soave et Redlich-Kwong (SRK).
Le fluide de référence est un mélange de Gaz naturel dont la fraction dominante est représentée par le méthane. Des données expérimentales sont nécessaires pour développer ce modèle à savoir la composition chimique et pourcentage molaire de chaque fraction du mélange, Les pressions sont aux alentours de 70 bars et les températures varient entre (318 et 330 K).
La comparaison avec les mesures expérimentales et les résultats de Peng-Robinson (PR) confirme la précision de notre modèle et sa qualité d'ajustement par rapport à l'équation de SRK originale et les autres équations d'états.

Mots-clés: **Equations d'état, Gaz naturel, prédiction des propriétés, Equation SRK, Nouvelle Corrélation**

Abstract

In this work we present a predictive model to describe and predict accurately the behavior of petroleum fluids (Natural Gas). The model is a cubic equation of state variation of the equation and Soave Redlich-Kwong (SRK).
The reference fluid is a mixture of natural gas in which the predominant fraction is represented by methane. Experimental data are needed to develop this model , the chemical composition and molar percentage of each fraction of the mixture, pressures are around 70 bar and temperatures vary between (318 and 330 K).
The comparison with the experimental measurements and results of Peng - Robinson confirms the accuracy of our model and its capacity adjustment to the original SRK equation and other state equations.

Keywords : Equation of state, Natural gas, prediction of the properties, SRK equation , new Correlation.