



HAL
open science

Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée

P. Ungerer, C. Batut

► **To cite this version:**

P. Ungerer, C. Batut. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, 52 (6), pp.609-623. 10.2516/ogst:1997062 . hal-02079140

HAL Id: hal-02079140

<https://ifp.hal.science/hal-02079140>

Submitted on 25 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS VOLUMÉTRIQUES DES HYDROCARBURES PAR UNE TRANSLATION DE VOLUME AMÉLIORÉE

P. UNGERER et C. BATUT

Institut français du pétrole¹

À la suite des travaux de Pénéloux et al. (1982), plusieurs auteurs (Soreide, 1989 ; Magoulas et Tassios, 1990 ; Coniglio, 1993) ont proposé des méthodes de translation de volume pour mieux calculer les masses volumiques des liquides au moyen des équations d'état. Le présent travail vise à améliorer ces prédictions, en particulier dans les conditions des gisements pétroliers (températures jusqu'à 200 °C et pressions atteignant 120 MPa), en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson. Comme les méthodes existantes sont parfois incohérentes dans ces conditions (ex. coefficient d'expansion thermique négatif) nous avons dû mettre au point une expression originale pour la translation de volume. Dans ce but, nous avons utilisé des mesures de masse volumique à haute pression, et non les masses volumiques du liquide à saturation. On a ainsi étudié des hydrocarbures de plusieurs familles : n-alcanes de C₆ à C₄₀, cyclohexane, monoaromatiques de C₆ à C₁₂. La translation de volume c obéit approximativement à une dépendance linéaire en température et en masse moléculaire :

$$c(T) = (0,023 - 0,00056 \text{ MW}) T + (-34,5 + 0,4666 \text{ MW})$$

où c est exprimé en cm³/mol, T en K et MW en g/mol.

Avec cette expression, les écarts résiduels moyens à haute pression sont faibles (inférieurs à 3 % pour les hydrocarbures C₆ à C₁₃ étudiés). Pour les hydrocarbures plus lourds, les prévisions sont sensibles au choix des paramètres critiques et l'on recommande l'expression :

$$c(T) = v(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) - \frac{\text{MW}}{\rho_{\text{ref}}} + (0,023 - 0,00056 \text{ MW}) (T - T_{\text{ref}})$$

où $v(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}})$ désigne le volume molaire liquide calculé par l'équation d'état non traduite dans les conditions où la mesure de masse volumique (ρ_{ref}) est disponible. À l'exception de la région péri-critique, la précision reste bonne à basse pression. La nouvelle méthode de translation de volume permet de supprimer les incohérences des méthodes existantes et, à l'opposé de celles-ci, s'avère cohérente avec les règles de mélange quand l'on regroupe plusieurs constituants en un pseudo-constituant. Son application aux mélanges pétroliers apparaît donc prometteuse.

(1) 1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

PREDICTION OF THE VOLUMETRIC PROPERTIES
OF HYDROCARBONS
WITH AN IMPROVED VOLUME TRANSLATION METHOD

Following the work of Pénéloux et al. (1982), several attempts have been made to improve density calculations from equations of state by the use of alternative volume translation methods (Soreide, 1989; Magoulas and Tassios, 1990; Coniglio, 1993). The present work aims at improving these predictions, particularly in the case of oil and gas reservoirs (temperature up to 200°C and pressures as high as 120 MPa), using the Peng-Robinson equation of state. As volume translation methods sometimes show inconsistencies at high pressure (e.g., negative thermal expansion coefficient) we had to develop an original expression. For this purpose, we used high pressure density measurements instead of saturated liquid densities. Several pure hydrocarbons from various families were considered: C₆ to C₄₀ n-alkanes, cyclohexane, C₆ to C₁₂ monoaromatics.

Within a good approximation, the volume translation c is thus shown to follow a linear dependency with temperature and with molecular weight:

$$c(T) = (0.023 - 0.00056 MW) T + (-34.5 + 0.4666 MW)$$

where c is in cm³/mol, T in K and MW in g/mol.

When this expression is used, average errors at high pressure are low (less than 3% for the C₆ to C₁₃ hydrocarbons investigated). For heavier hydrocarbons, its predictions are sensitive to critical properties and the following expression is recommended:

$$c(T) = v(T_{ref}, P_{ref}) - \frac{MW}{\rho_{ref}} + (0.023 - 0.00056 MW) (T - T_{ref})$$

where $v(T_{ref}, P_{ref})$ is the liquid molar volume computed by the untranslated equation of state in the same conditions as those where a density measurement (ρ_{ref}) is available. With the exception of the near-critical region, the method is still accurate at low pressure. The method does not display the inconsistencies of previous methods, and it is also shown to be consistent with mixing rules when several pure components are lumped into a single pseudo-component. As a consequence, its application to real fluids looks promising.

PREDICCIÓN DE LAS PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS
DE LOS HIDROCARBUROS POR UNA TRANSLACIÓN
DE VOLUMEN MEJORADA

A raíz de los trabajos de Pénéloux y sus colaboradores (1982), diversos autores (Soreide, 1989; Magoulas y Tassios, 1990 y Coniglio, 1993), propusieron métodos de translación de volumen para calcular de mejor modo los pesos específicos de los líquidos por medio de ecuaciones de estado. El presente trabajo tiene por propósito mejorar estas predicciones, y fundamentalmente, en las condiciones reinantes en los yacimientos petroleros (temperaturas hasta 200 °C y presiones que alcanzan los 120 MPa), por implementación de la ecuación de estado de Peng-Robinson. Habida cuenta que los métodos existentes son incoherentes en ciertas condiciones (ej. coeficiente de expansión térmica negativo) hemos desarrollado una expresión original para la translación de volumen. Con este objeto, hemos utilizado las mediciones de peso

específico en alta presión, y no los pesos específicos del líquido en saturación. Se han estudiado así diversos hidrocarburos de distintas familias: n-alcános de C₆ a C₄₀, ciclohexano, y asimismo, monoaromáticos de C₆ a C₁₂. La translación de volumen c obedece, aproximadamente, a una dependencia lineal en temperatura y en masa molecular:

$$c(T) = (0.023 - 0.00056 MW) T + (-34.5 + 0.4666 MW)$$

en cuyo caso c se expresa en cm³/mol, T en K y MW en g/mol.

Según esta expresión, las diferencias residuales de promedio a alta presión resultan fiables (inferiores a un 3% para los hidrocarburos C₆ a C₁₃ estudiados). Al tratarse de los hidrocarburos más pesados, las previsiones son apreciables según la opción de los parámetros críticos, en cuyo caso se recomienda la expresión:

$$c(T) = v(T_{ref}, P_{ref}) - \frac{MW}{\rho_{ref}} + (0.023 - 0.00056 MW) (T - T_{ref})$$

en cuyo caso $v(T_{ref}, P_{ref})$ designa el volumen molecular líquido calculado por la ecuación de estado no trasladada en las condiciones en que la medida de peso específico (ρ_{ref}) se encuentra disponible. Con excepción de la región pericrítica, la precisión sigue siendo correcta a baja presión. El nuevo método de translación de volumen permite suprimir las incoherencias de los métodos existentes y, contrariamente a lo que ocurre con éstos últimos, demuestra ser coherente con las reglas de mezcla cuando se reúnen varios componentes en unseudocomponente. Por consiguiente, su aplicación a las mezclas petroleras parece ser prometedora.

INTRODUCTION

Les équations d'état cubiques, couramment utilisées pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides dans l'industrie pétrolière et en génie chimique, sont connues pour représenter médiocrement leurs propriétés volumétriques (masse volumique, volume molaire, compressibilité). Or ces grandeurs sont importantes car elles servent à calculer d'autres propriétés (viscosité cinématique, tension interfaciale, vitesse du son) et interviennent systématiquement dans les modèles complexes (bilans massiques, écoulements, transferts thermiques, etc.). Afin d'améliorer ces prédictions, on dissocie les problèmes liés aux corps purs de ceux spécifiques des mélanges :

$$V_m = \sum_i x_i V_i + V^E \quad (1)$$

où :

- V_m désigne le volume d'une mole de mélange à la pression P et à la température T ;
- x_i désigne la fraction molaire du corps pur i dans le mélange ;
- V_i désigne le volume d'une mole de corps pur i dans le mélange à P, T ;
- V^E est le volume d'excès à pression et température constantes.

Cette expression montre qu'une bonne prédiction du volume du mélange (V_m) demande à la fois une bonne précision sur les volumes des corps purs (V_i) et sur le volume d'excès (V^E).

Dans un travail antérieur (Arnaud *et al.*, 1995) il a été montré comment on pouvait améliorer la modélisation du volume d'excès en recourant à une règle de mélange quadratique sur le covolume. Ce travail avait toutefois montré que les équations d'état courantes (Peng-Robinson, 1976 ; Soave, 1972) représentaient relativement bien le volume d'excès, avec une précision équivalente à 1 ou 2 % du volume molaire global.

Or l'incertitude sur les volumes des corps purs est plus grande quand on utilise des équations d'état cubiques. En effet, l'erreur relative sur la masse volumique des corps purs hydrocarbures atteint ou dépasse 5 % à haute pression et à haute température (de Hemptinne et Ungerer, 1995).

Il en ressort que pour mieux décrire le comportement volumétrique des mélanges d'hydrocarbures, il faut prioritairement améliorer la prédiction du volume des corps purs (V_i), ce qui constitue l'objectif du travail présenté ici.

La voie choisie consiste à utiliser la méthode de translation de volume introduite par Pénéloux *et al.* (1982) qui a été reprise par plusieurs auteurs (Soreide, 1989 ; Magoulas et Tassios, 1990 ; Coniglio, 1993). De même que ces derniers auteurs, nous emploierons un paramètre de translation dépendant de la température.

Par contre, nous suivrons une démarche différente en ce qui concerne les données de référence utilisées pour déterminer ces paramètres. À une température donnée, la translation de volume d'un corps pur est généralement calculée d'après la masse volumique du liquide à sa pression de saturation. Cette façon de procéder n'est pas sans inconvénient à haute température quand on approche de la température critique. En effet, la translation de volume force alors l'équation à représenter exactement la masse volumique de la phase liquide. Comme on sait qu'il est impossible à toute équation d'état analytique de bien représenter simultanément les densités liquide et vapeur au voisinage du point critique (Levelt-Sengers *et al.*, 1983), cette amélioration forcée du côté liquide se paie obligatoirement d'une dégradation incontrôlée du côté vapeur. Plus grave, cette approche ne peut pas être étendue aux températures supérieures à la température critique puisque les données de référence nécessaires n'existent plus. Une telle discontinuité est incompatible avec les exigences de continuité des simulateurs de gisements ou de procédés.

À l'instar des essais faits par Arnaud *et al.* (1996) nous utiliserons donc la masse volumique du corps pur à haute pression pour déterminer le paramètre de translation de volume. Cette façon de procéder évite en effet les inconvénients ci-dessus. En revanche, on renonce ainsi à prédire précisément les densités liquides sur la courbe de saturation. Dans l'exposé qui suit, nous ferons d'abord une brève revue des méthodes de translation de volume existantes (§ 1), puis nous procéderons à une analyse des déviations de l'équation d'état de Peng-Robinson à haute pression (§ 2). Sur cette base, nous définirons des corrélations améliorées (§ 3) dont l'évaluation sera abordée (§ 4) et dont les conséquences pour les applications pratiques seront discutées au paragraphe 5.

1 LES MÉTHODES DE TRANSLATION DE VOLUME

La méthode de translation de volume introduite par Pénéloux *et al.* (1982) consiste en une correction apportée au volume calculé par l'équation d'état :

$$v^{cor} = v - c \quad (2)$$

où :

- c est la translation de volume ;
- v est le volume molaire calculé par l'équation d'état originale à P et T ;
- v^{cor} est le volume molaire corrigé à P et T.

Afin d'améliorer la restitution des masses volumiques liquides à saturation, on peut envisager de considérer c comme une fonction de la température, ce que plusieurs auteurs ont déjà proposé :

$$c(T) = b \left[|T_r - a_1|^{a_2} + a_3 + a_4 \omega + a_5 \exp(a_6(T_r - 1)) \right] \quad (3)$$

(Soreide, 1989)

où $T_r = T/T_c$ est la température réduite ;

$$c(T) = c_0 + (c_c - c_0) \exp(\beta |1 - T_r|) \quad (4)$$

(Magoulas et Tassios, 1990)

$$c(T) = c(T_b) \left[1 + \alpha_0(1 - \gamma) + \beta_0(1 - \gamma)^2 \right] \quad (5)$$

où T_b désigne la température d'ébullition

avec $\gamma = \exp\left(1 - \frac{T}{T_b}\right)$ (Coniglio, 1993).

Les améliorations obtenues par rapport à une translation de volume indépendante de la température sont significatives. Néanmoins, on constate que les corrélations (3), (4) et (5) ci-dessus aboutissent à des prédictions irréalistes à haute pression et haute température pour les hydrocarbures liquides légers. Par exemple, on constate que les courbes isothermes P(V) du n-hexane, calculées à des températures différentes par la méthode de Soreide (1989), se croisent (fig. 1). Ceci équivaut à une diminution de volume quand la température augmente à pression constante, c'est-à-dire à un coefficient d'expansion thermique isobare négatif. Ce comportement est manifestement incohérent. Sans toujours atteindre le comportement extrême de la figure 1, des résultats irréalistes ont été observés à de nombreuses reprises avec les méthodes ci-dessus dans le domaine couvert par notre étude (jusqu'à 523 K et 150 MPa).

Enfin, d'autres auteurs comme Mathias *et al.* (1989) ou Chou et Prausnitz (1989) ont proposé des méthodes de translation de volume fonction de la température et de la densité. Cette approche fait perdre à l'équation d'état son caractère cubique à cause de la dépendance en densité (le volume n'est plus obtenu par une équation polynomiale de degré 3). La résolution de l'équation et le calcul des propriétés de phase deviennent plus complexes, ce qui n'est pas recherché pour les applications pétrolières.

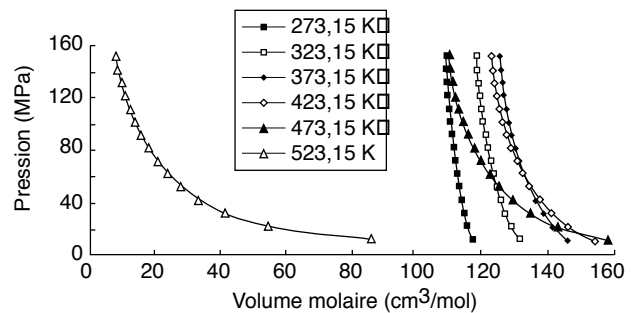


Figure 1

Isothermes P(V) pour le n-hexane calculées à différentes températures par l'équation de Peng-Robinson avec la translation de volume de Soreide (1989).

P(V) isotherms for n-hexane computed for various temperature with the Peng-Robinson equation of state associated with the volume translation of Soreide (1989).

Les insuffisances des méthodes existantes justifient de rechercher une nouvelle expression simple pour la translation de volume pour les applications à moyenne et haute pression (plus de 10 MPa). D'après de Hemptinne et Ungerer (1995), il apparaît que les erreurs commises par l'équation de Peng et Robinson (1976) croissent de façon sensiblement linéaire avec la température, à pression constante. Si cette observation avait un caractère général, on pourrait choisir une translation de volume variant linéairement avec la température. Afin de le vérifier, il importe de préciser l'analyse des erreurs des équations d'état cubiques à haute pression.

2 ANALYSE DÉTAILLÉE DES ERREURS COMMISES PAR L'ÉQUATION D'ÉTAT DE PENG-ROBINSON À HAUTE PRESSION

2.1 Alcanes linéaires

Grâce à la compilation de Doolittle (1964) on dispose des volumes massiques de plusieurs n-alcanes, mesurés dans une large gamme de pressions et de températures (nC_7 , nC_9 , nC_{11} , nC_{13} , nC_{20} , nC_{30} , nC_{40}). Afin de comparer ces données avec l'équation d'état, nous avons converti les volumes massiques en volumes molaires au moyen des masses moléculaires du CRC Handbook (1990-1991). Les coordonnées critiques qui ont permis l'application de l'équation de Peng et Robinson (1976) sont indiquées par le tableau 1.

TABLEAU 1
Paramètres critiques des corps purs (base de données ARTEP)
Critical properties of pure components (ARTEP database)

Corps	Masse moléculaire (g/mol)	Température critique (K)	Pression critique (MPa)	Facteur acentrique	Facteur de compressibilité critique Zc
n-hexane (nC ₆)	86,178	507,4	2,97	0,296	0,2636
cyclohexane	84,16	563,7	4,12	0,21896	0,26869
benzène	78,11	569,2	4,95	0,21146	0,26794
n-heptane (nC ₇)	100,21	540,5	2,74	0,35114	0,26213
n-octane (nC ₈)	114,23	570,4	2,51	0,39588	0,26006
éthylbenzène	106,16	617,3	3,59	0,2908	0,2624
n-nonane (nC ₉)	128,259	596,8	2,31	0,4408	0,2581
n-décane (nC ₁₀)	142,286	620,2	2,14	0,4857	0,2563
n-butylbenzène	134,22	661,7	2,84	0,3794	0,2578
n-undécane (nC ₁₁)	156,3	641,4	1,99	0,5303	0,2546
n-dodécane (nC ₁₂)	170,33	660,6	1,85	0,5746	0,2529
n-hexylbenzène	162,28	700,6	2,35	0,4692	0,2539
n-tridécane (nC ₁₃)	184,35	678,0	1,74	0,6182	0,2514
n-tetradécane (nC ₁₄)	198,38	694,1	1,63	0,6611	0,2499
n-pentadécane (nC ₁₅)	212,4	708,8	1,54	0,7032	0,2484
n-hexadécane (nC ₁₆)	226,43	722,4	1,45	0,7444	0,2470
n-heptadécane (nC ₁₇)	240,46	736,5	1,38	0,7845	0,2457
n-octadécane (nC ₁₈)	254,48	746,7	1,31	0,8236	0,2444
n-nonadécane (nC ₁₉)	268,51	756,4	1,24	0,8616	0,2431
n-eicosane (nC ₂₀)	282,54	767,6	1,19	0,8983	0,2419
n-tetracosane (nC ₂₄)	338,66	798,6	0,995	1,0325	0,2373
n-triacontane (nC ₃₀)	422,82	843,1	0,823	1,1921	0,2313
n-tetracontane (nC ₄₀)	563,1	880,9	0,644	1,3393	0,2226

La figure 2 indique, pour les hydrocarbures mentionnés ci-dessus, l'écart entre le volume molaire liquide prédit par l'équation d'état de Peng-Robinson (v) et le volume molaire expérimental (v_{exp}):

$$D = v - v_{\text{exp}} \quad (6)$$

Cette figure aboutit aux deux constatations suivantes :

- Pour une pression donnée, l'écart augmente bien linéairement avec la température dans le domaine étudié (jusqu'à 573 K, soit 300 °C). Cette observation vaut pour tous les n-alcanes considérés, à l'exception toutefois de l'heptane et du nonane à des pressions relativement basses (5 et 10 MPa). Ces exceptions

correspondent à des conditions assez proches de la criticité pour les corps considérés :

- Tc = 540,5 K et Pc = 2,74 MPa pour nC₇
- Tc = 596,8 K et Pc = 2,31 MPa pour nC₉.

- Pour les pressions inférieures ou égales à 50 MPa, les courbes D(T) sont pratiquement confondues : l'écart est donc quasiment identique de 5 à 50 MPa. Aux fortes pressions, au-delà de 100 MPa, l'écart D augmente avec la pression.

La conséquence générale que l'on peut tirer de ces observations est qu'entre 5 et 50 MPa, l'écart D dépend linéairement de la température et dépend peu de la pression pour un corps pur donné. En d'autres

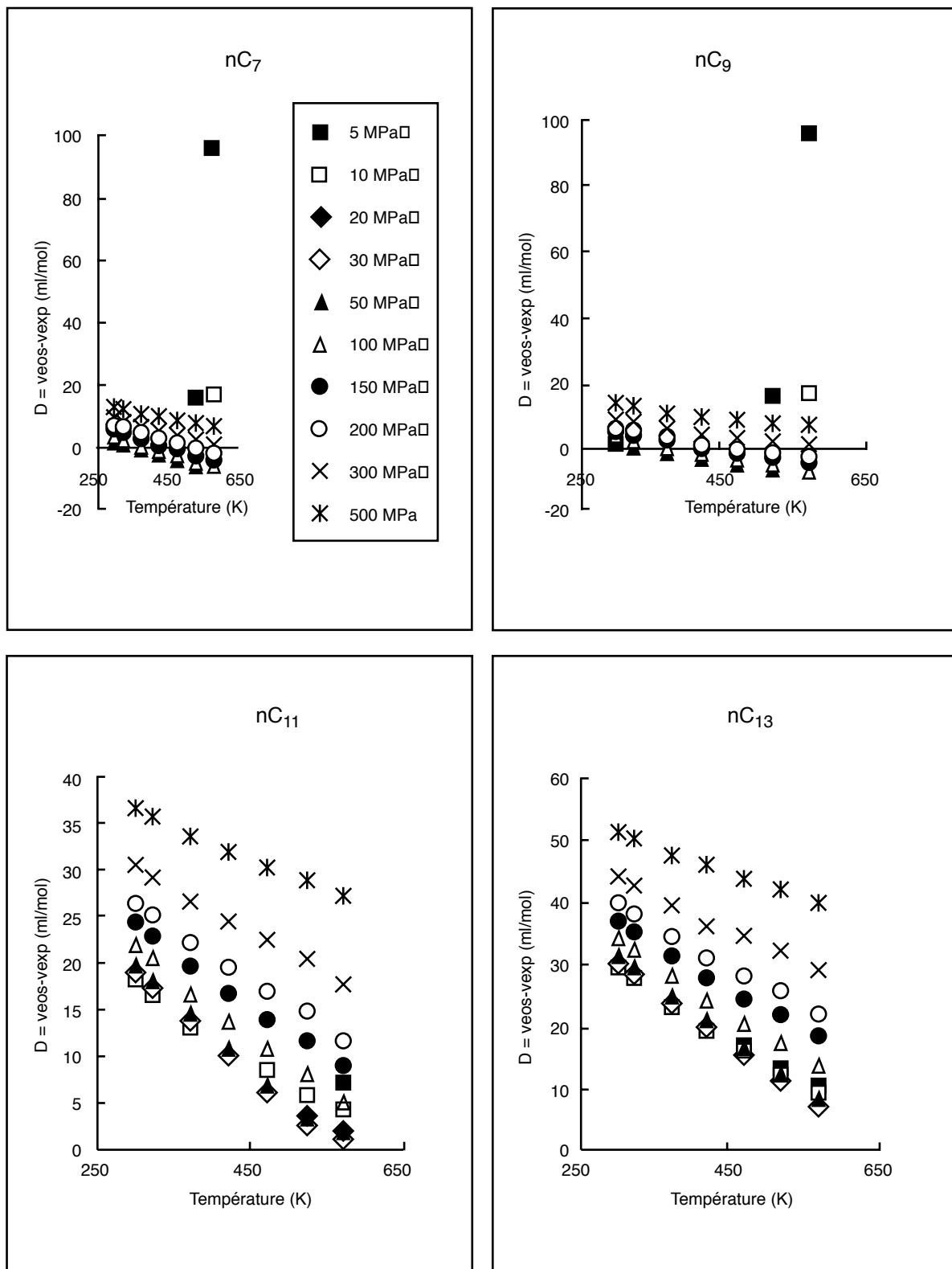


Figure 2

Écart $D = v - v_{exp}$ sur la prédiction du volume molaire liquide par l'équation d'état de Peng-Robinson non traduite, en fonction de la température, pour les n-alcane.

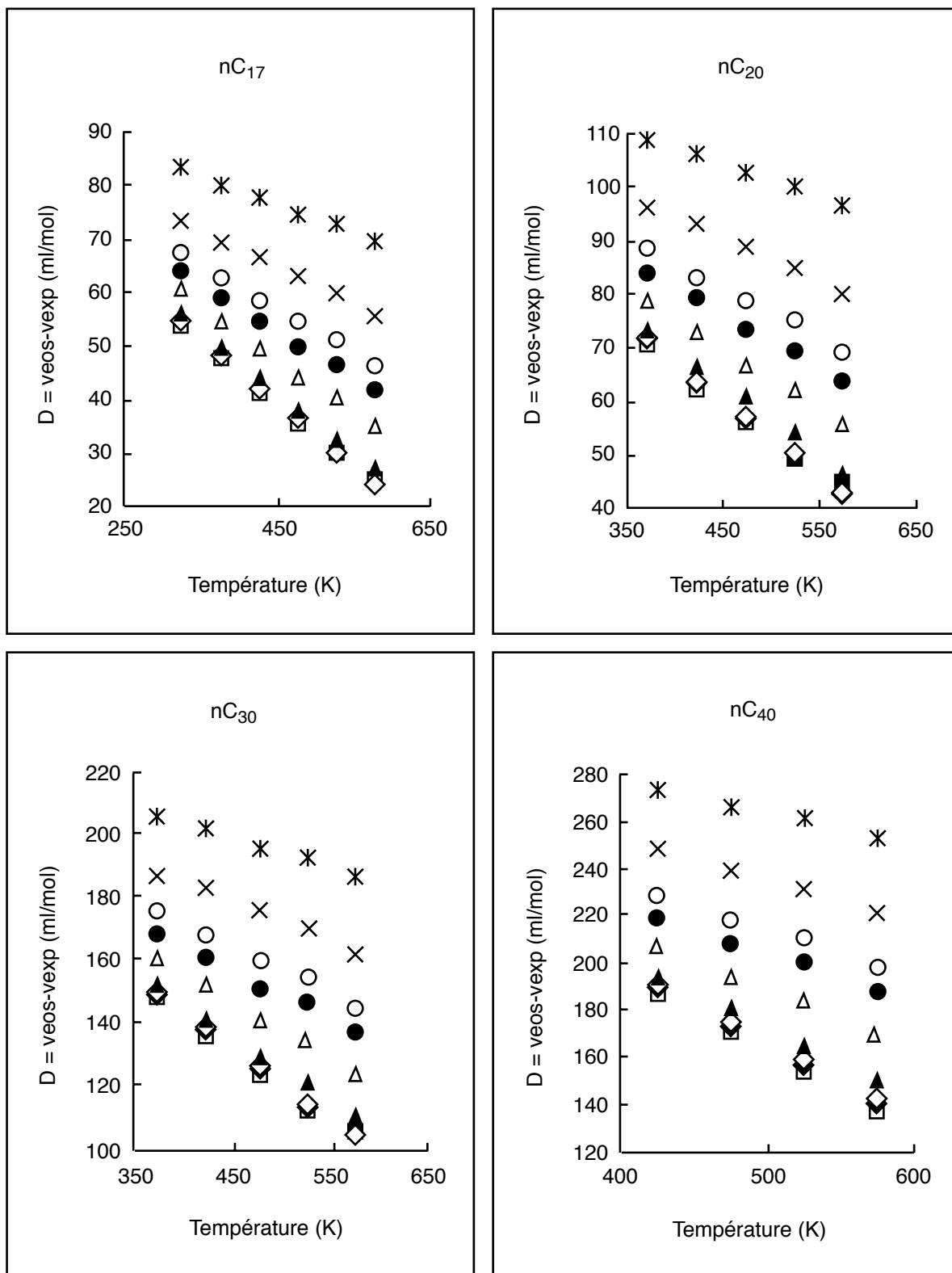


Figure 2 (suite)

Deviation $D = v - v_{exp}$ of liquid molar volume prediction with the untranslated Peng-Robinson equations of state for various n-alkanes as a function of temperature.

termes, on peut définir une translation de volume du type suivant :

$$c(T) = AT + B \quad (7)$$

Cette expression donnera donc de bons résultats pour la représentation des volumes liquides aux pressions inférieures à 50 MPa, à l'exception des conditions proches du point critique du corps considéré (température proche de la température critique et pression inférieure à 20 MPa). Ceci n'est pas étonnant car il est connu que les équations d'état analytiques ne peuvent pas représenter correctement la région critique, en particulier les équations cubiques qui sont les plus simples d'entre elles. Avec la translation de volume (7), les erreurs demeureront modérées jusqu'à 100 MPa mais augmenteront significativement aux pressions plus élevées. Ces observations, qui confirment et étendent les résultats obtenus par de Hemptinne et Ungerer (1995), permettent donc de cerner précisément les possibilités et les limites des équations d'état traduites. Remarquons au passage que la translation de volume (7) aboutira aussi à une bonne représentation des volumes liquides à la pression de saturation. En effet, on ne constate pas de variation particulière des écarts D aux plus basses pressions considérées (5 et 10 MPa), sauf à proximité des températures critiques.

2.2 Hydrocarbures cycliques

Pour les hydrocarbures cycliques, on dispose entre autres des données volumétriques suivantes à haute pression:

- benzène : compilation de Goodwin (1988),
- cyclohexane : Reamer et Sage (1957),
- alkylbenzènes : Zhou *et al.* (1990).

Par ailleurs, on peut aussi se fonder sur les données de Stewart *et al.* (1942) sur le comportement du n-hexane afin de comparer entre eux les hydrocarbures à 6 atomes de carbone des différentes familles (n-alcanes, cycloalcanes et aromatiques). Les paramètres critiques nécessaires pour l'application de l'équation d'état sont indiqués par le tableau 1.

L'examen des écarts entre volumes molaires calculés et mesurés (fig. 3) montre que pour chacun des hydrocarbures étudiés, l'écart varie de façon sensiblement linéaire avec la température dans le domaine étudié. On peut donc étendre aux cycloalcanes et aux aromatiques l'utilisation de la translation de volume définie par l'équation (7).

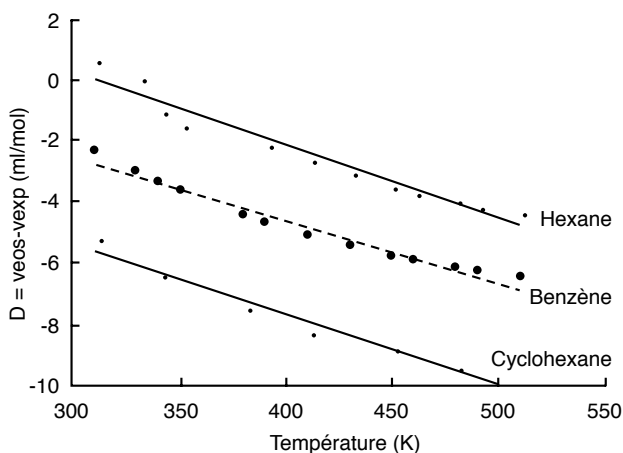


Figure 3

Écart de l'équation de Peng-Robinson non traduite ($D = v - v_{\text{exp}}$) en fonction de la température pour les hydrocarbures à 6 atomes de carbone, à 50 MPa.

Deviation of the untranslated Peng-Robinson equation of $D = v - v_{\text{exp}}$ as a function of temperature for hydrocarbons with 6 carbon atoms at 50 MPa.

3 DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE LA NOUVELLE TRANSLATION DE VOLUME

A priori, les coefficients A et B intervenant dans la translation de volume (7) dépendent de l'hydrocarbure considéré. Ce fait est illustré par les droites de régression de la figure 3, dont les coefficients sont différents d'un hydrocarbure à l'autre. Comme on ne dispose pas de données volumétriques à haute pression pour tous les hydrocarbures liquides — tant s'en faut — il n'est pas possible de déterminer ces coefficients pour tous les hydrocarbures présents dans les fluides pétroliers. Afin de pouvoir appliquer l'équation (7) dans tous les cas, nous allons donc chercher à corréliser les coefficients A et B en fonction de grandeurs facilement disponibles telles que le nombre d'atomes de carbone ou la masse moléculaire du corps considéré.

3.1 Alcanes linéaires

Pour les n-alcanes, nous avons déterminé par régression linéaire les coefficients A et B de (7) pour les n-alcanes de C_7 à C_{40} dont les densités à haute pression sont connues. On peut ainsi reporter ces coefficients en fonction du nombre d'atomes de carbone (fig. 4 et 5).

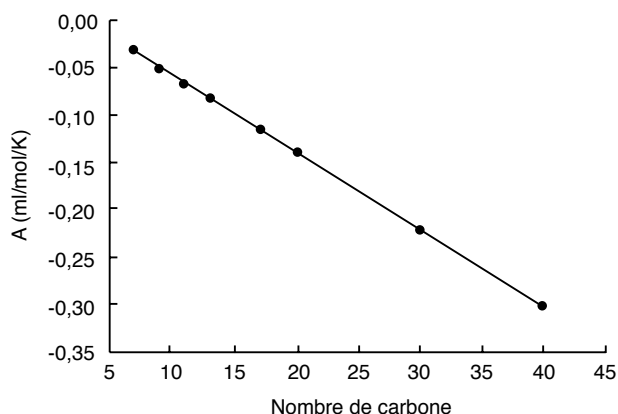


Figure 4

Évolution du coefficient A de la relation $c = AT + B$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la série des n-alcanes (calage sur les données volumétriques à 50 MPa).

Evolution versus carbon number of coefficient A in the volume translation $c = AT + B$ for n-alkanes (calibration of A and B on volumetric data at 50 MPa).

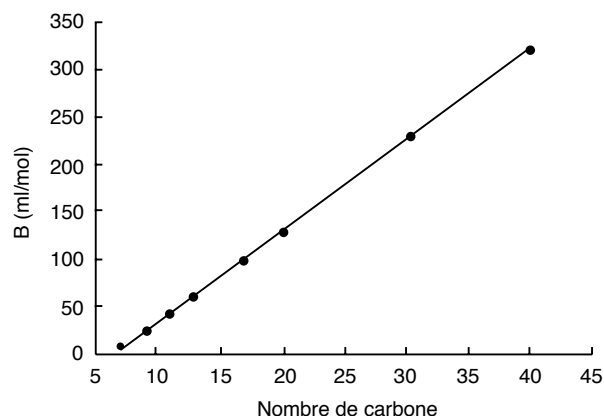


Figure 5

Évolution du coefficient B de la relation $c = AT + B$ en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la série des n-alcanes (calage sur les données volumétriques à 50 MPa).

Evolution versus carbon number of coefficient B in the volume translation $c = AT + B$ for alkanes (calibration of A and B on volumetric data at 50 MPa).

On constate ainsi que A et B varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone. En effet, on a vérifié que la corrélation par un polynôme du 2^e degré n'apportait qu'une amélioration marginale. Cela signifie que l'équation (7) peut se mettre sous la forme :

$$c(T) = (m_1 + m_2n)T + (m_3 + m_4n) \quad (8)$$

où :

n est le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure considéré

m_1, m_2, m_3, m_4 sont des paramètres ne dépendant pas du corps considéré.

L'optimisation des paramètres m_1, m_2, m_3, m_4 sur la base des densités des n-alcanes connues à 50 MPa aboutit aux valeurs suivantes :

$$m_1 = 0,021 \text{ cm}^3/\text{mol.K}$$

$$m_2 = -0,008 \text{ cm}^3/\text{mol.K}$$

$$m_3 = -64 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$m_4 = 9,6 \text{ cm}^3/\text{mol.K}$$

soit encore :

$$c(T) = (0,021 - 0,008n)T + (-64 + 9,6n) \quad (9)$$

Le tableau 2 indique les écarts résiduels moyens obtenus à 100 MPa avec l'équation de Peng-Robinson et la translation (9). À l'exception du n-heptane, dont la restitution est vraisemblablement rendue plus difficile par la basse température critique, les résultats sont très bons puisque ces écarts sont compris entre -0,3 % et 4 %.

3.2 Hydrocarbures cycliques

Dans le but de tester la généralité de la corrélation (9) nous avons comparé ses prédictions aux données volumétriques mesurées à 50 MPa (n-hexane, benzène, cyclohexane) ou à 40 MPa (alkylaromatiques). Il en ressort (tableau 3) que la restitution, sans être mauvaise, est nettement moins bonne que pour les n-alcanes. En conséquence, il est souhaitable d'améliorer le modèle pour les hydrocarbures cycliques, si possible sans dégrader sa performance pour les n-alcanes.

TABLEAU 2

Écarts résiduels moyens sur les volumes molaires à 100 MPa pour les n-alcanes avec la translation de volume (9), en % (corrélation en fonction du nombre de carbone)

Average deviation on molar volumes at 100 MPa for n-alkanes with the volume translation (9), i.e. correlation with carbon number (%)

nC ₇	nC ₉	nC ₁₁	nC ₁₃	nC ₁₇	nC ₂₀	nC ₃₀	nC ₄₀
7,02	2,53	0,43	-0,33	-0,04	1,42	4,03	2,40

TABLEAU 3

Écarts résiduels moyens sur les volumes molaires à 50 MPa pour les hydrocarbures à 6 atomes de carbone et à 40 MPa pour les alkylaromatiques avec la translation de volume (9), en %

Average deviation on molar volumes at 50 MPa for hydrocarbons with 6 carbon atoms and at 40 MPa for alkylaromatics with the volume translation (9), i.e. correlation with carbon number (%)

Benzène	Cyclohexane	nC6	Éthylbenzène	Butylbenzène	Hexylbenzène
13,14	8,25	10,93	2,93	7,10	11,36

Pour obtenir cette amélioration, nous corrélons la translation de volume avec la masse moléculaire, par une expression de la forme :

$$c(T) = (p_1 + p_2 MW)T + (p_3 + p_4 MW) \quad (10)$$

où :

MW est la masse moléculaire de l'hydrocarbure considéré

p_1 , p_2 , p_3 , p_4 sont des paramètres ne dépendant pas du corps considéré ni de sa famille.

Comme la masse moléculaire MW dépend linéairement du nombre d'atomes de carbone pour les n-alcanes, l'équation (10) n'est pas en contradiction avec l'équation (9) ; elle en constitue simplement une variante.

L'optimisation des coefficients p_1 , p_2 , p_3 , p_4 sur la base des données volumétriques des corps du tableau 3 aboutit à :

$$p_1 = 0,023 \text{ cm}^3/\text{mol.K}$$

$$p_2 = -0,00056 \text{ cm}^3/\text{g.K}$$

$$p_3 = -34,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$p_4 = 0,4666 \text{ cm}^3/\text{g.mol}$$

$$\text{soit : } c(T) = (0,023 - 0,00056 MW)T + (-34,5 + 0,4666 MW) \quad (11)$$

3.3 Application à d'autres équations d'état

Les travaux antérieurs (Péneloux *et al.*, 1982 ; de Hemptinne et Ungerer, 1995) ont prouvé que les équations de Soave (1972) et de Peng-Robinson (1976) montraient de grandes similitudes pour la représentation des propriétés volumétriques à haute pression. On peut donc affirmer que les translations de volume améliorées du type (7), (8) ou (10) donneront aussi de bons résultats pour l'équation de Soave et, plus généralement, pour les équations d'état cubique utilisant le même terme répulsif que l'équation de Van der Waals. Seuls les coefficients devraient être adaptés.

4 ÉVALUATION PRÉLIMINAIRE DE LA CORRÉLATION PROPOSÉE

4.1 Cohérence du comportement $P(v^{\text{cor}})$ à différentes températures

Afin de vérifier la cohérence du comportement volumétrique, nous avons tracé les courbes $P(v^{\text{cor}})$ pour le n-hexane, qui est parmi les constituants étudiés celui pour lequel l'on risque le plus d'observer des incohérences du fait de sa faible température critique. On constate (fig. 6) que l'emploi de la translation (11) a permis de remédier à l'incohérence parfois constatée dans les méthodes antérieures puisque le croisement des isothermes a disparu.

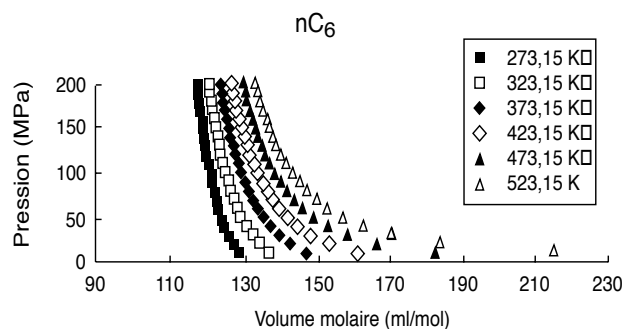


Figure 6

Isothermes $P(V)$ pour le n-hexane calculées à différentes températures par l'équation de Peng-Robinson avec la translation de volume de l'équation (11).

$P(V)$ isotherms for n-hexane predicted at various temperatures with the Peng-Robinson equation of state, using the volume translation (11).

Nous avons vérifié que cette observation vaut également pour les autres hydrocarbures (benzène, cyclohexane, n-alcanes de 6 à 40 atomes de carbone) : aucun croisement des isothermes $P(v^{\text{cor}})$ n'est constaté jusqu'à 200 MPa, de 273 à 523 K. Autrement dit, le

coefficient d'expansion isobare est positif dans ce domaine. On peut donc affirmer que l'équation (11) corrige le défaut parfois constaté dans les méthodes de Soreide (1989), Magoulas et Tassios (1990) ou Coniglio (1993) pour les hydrocarbures liquides légers, dans le domaine où il est raisonnable d'employer une équation d'état cubique comme celle de Peng-Robinson.

4.2 Représentation des volumes molaires à haute pression

Les calculs de densités à 50 ou 40 MPa au moyen de la corrélation (11) indiquent une nette amélioration par rapport à l'équation (9) : en particulier, l'écart moyen pour les hydrocarbures de 13 atomes de carbone ou moins est inférieur à 3 %, qu'il s'agisse des n-alcane, du cyclohexane ou des aromatiques (tableau 4). Certes, des incertitudes plus importantes sont observées pour les n-alcane lourds. Comme on le verra plus loin, cela tient sans doute en grande partie au fait que les paramètres critiques, qui jouent un rôle dans l'équation d'état, ne sont pas déterminés de façon fiable pour les grands nombres de carbone.

La figure 7 compare la translation de volume améliorée (11) et la translation de volume constante pour la représentation des propriétés volumétriques du n-hexane à 50 MPa. On constate que la corrélation (11) aboutit à des erreurs à peu près indépendantes de la température et inférieures à 2 % dans toute la gamme

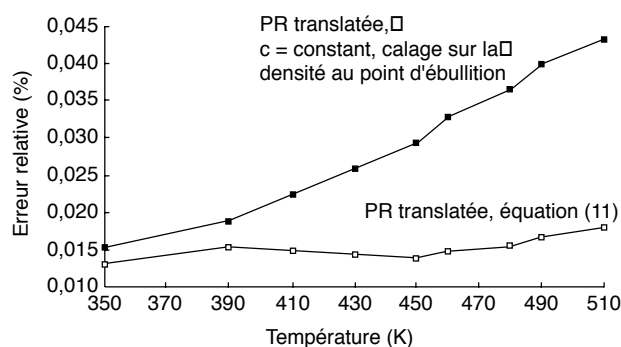


Figure 7

Écart relatif obtenu avec la translation de volume de l'équation (11) pour le n-hexane à 50 MPa, comparé à celui obtenu avec une translation de volume constante.

Relative deviation on molar volume obtained with the volume translation (11) for n-hexane at 50 MPa, compared with a constant volume translation.

considérée, alors que la translation de volume constante aboutit à des erreurs croissantes avec la température, atteignant 5 % au-delà de 500 K. L'influence de la température est donc bien rendue.

5 MISE EN ŒUVRE DANS LES APPLICATIONS PRATIQUES

5.1 Sensibilité au choix des paramètres critiques

Selon leur origine, les paramètres critiques utilisés dans l'équation d'état varient de façon plus ou moins sensible. Afin de tester l'incidence des paramètres critiques sur les résultats, nous avons comparé les écarts moyens obtenus avec les paramètres des bases de données ARTEP (tableau 1) et DIPPR (tableau 5). Les résultats (tableau 6) aboutissent aux constatations suivantes :

- pour les hydrocarbures de moins de 10 atomes de carbone il n'y a pas de variation significative des écarts, qui restent inférieurs à 3 % ;
- pour les hydrocarbures de 10 à 13 atomes de carbone on note une dégradation légère mais sensible des prédictions (écarts moyens de -1,1 à 8,1 %) ;
- pour le n-heptadécane et le n-eicosane la dégradation des prédictions est nette, avec des écarts moyens atteignant 30 % quand on utilise DIPPR.

L'équation (11) semble donc donner de bons résultats pour les hydrocarbures légers (jusque vers C_{10}) quelle que soit l'origine des paramètres critiques.

5.2 Prise en compte des hydrocarbures lourds

Pour les hydrocarbures lourds, le manque de fiabilité des paramètres critiques explique la sensibilité plus grande au choix de la base de données et la performance parfois médiocre de l'équation. Si l'on veut obtenir de meilleurs résultats pour les hydrocarbures lourds, on peut envisager de conserver le coefficient de dépendance en température de l'équation (11) et d'ajuster le terme constant sur une mesure de masse volumique liquide, ce type de données étant la plupart du temps disponible. Si l'on désigne par T_{ref} et P_{ref} la température et la pression pour lesquelles on dispose d'une mesure de densité ρ_{ref} sur le corps considéré,

TABLEAU 4

Écartés résiduels moyens sur les volumes molaires obtenus avec la translation de volume de l'équation (11)
(corrélation en fonction de la masse moléculaire), en %

Average deviation on molar volume with the volume translation (11), i.e. correlation with molecular weight (%)

nC ₇ (100 MPa)	nC ₉ (100 MPa)	nC ₁₁ (100 MPa)	nC ₁₃ (100 MPa)	nC ₁₇ (100 MPa)	nC ₂₀ (100 MPa)	nC ₃₀ (100 MPa)	nC ₄₀ (100 MPa)
0,3	0,37	1,41	2,95	6,26	9,16	14,84	- 12,63
Benzène (50 MPa)	Cyclohexane (50 MPa)	nC ₆ (50 MPa)	Éthylbenzène (40 MPa)	Butylbenzène (40 MPa)	Hexylbenzène (40 MPa)		
1,76	- 2,43	1,61	- 0,66	- 0,88	0,47		

TABLEAU 5

Paramètres critiques des corps étudiés dans la base de données DIPPR (nC₃₀ et nC₄₀ ne sont pas compris dans cette base)

Critical parameters of components from the DIPPR database (nC₃₀ and nC₄₀ are not documented in this base)

	Masse moléculaire (g/mol)	Température critique (K)	Pression critique (MPa)	Facteur acentrique	Facteur de compressibilité critique Z _c
cyclohexane	84,16	553,5	4,08	0,2118	0,273
benzène	78,11	562,2	4,99	0,2108	0,271
n-heptane	100,21	540,3	2,74	0,3511	0,263
éthylbenzène	106,16	617,2	3,61	0,303	0,263
n-nonane	128,26	595,7	2,29	0,4377	0,255
n-butylbenzène	134,22	660,5	2,89	0,3917	0,261
n-undécane	156,3	638,8	1,93	0,5362	0,243
n-hexylbenzène	162,28	698	2,38	0,4784	0,253
n-tridécane	184,35	675,8	1,65	0,6186	0,236
n-heptadécane	240,46	733,4	1,22	0,7683	0,217
n-eicosane	282,54	767	1,00	0,8764	0,194

TABLEAU 6

Incidence du choix de la base de données sur les écarts résiduels moyens obtenus au moyen de l'équation (11)
(corrélation en fonction de la masse moléculaire), en %

*Influence of the database of critical properties on the average deviations obtained with equation (11),
i.e. correlation with molecular weight (%)*

	nC ₇ (100 MPa)	nC ₉ (100 MPa)	nC ₁₁ (100 MPa)	nC ₁₃ (100 MPa)	nC ₁₇ (100 MPa)	nC ₂₀ (100 MPa)
ARTEP	0,3	0,37	1,41	2,95	6,26	9,16
DIPPR	0,3	0,99	3,93	8,08	20,66	30,65
	Benzène (50 MPa)	Cyclohexane (50 MPa)	nC ₆ (50 MPa)	Éthylbenzène (40 MPa)	Butylbenzène (40 MPa)	Hexylbenzène (40 MPa)
ARTEP	1,76	- 2,43	1,61	- 0,66	- 0,88	0,47
DIPPR	1,92	- 2,51	0,3	- 1,33	- 2,93	- 1,12

on aboutit à l'expression suivante de la translation de volume :

$$c(T) = v(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) - \frac{MW}{\rho_{\text{ref}}} + (0,023 - 0,00056MW)(T - T_{\text{ref}}) \quad (12)$$

où $v(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}})$ désigne le volume liquide calculé par l'équation d'état non traduite dans les conditions où la mesure de masse volumique est disponible.

Cette expression ne devrait pas être employée avec une mesure de masse volumique réalisée près de la température critique (pour fixer les idées $T_{\text{ref}}/T_c \leq 0,7$). Rien ne s'oppose par contre à son emploi pour décrire une coupe pétrolière ou la fraction lourde d'un fluide de gisement. Bien qu'elle reste à tester, il est probable que cette corrélation améliore significativement la prédiction des masses volumiques à haute température.

5.3 Calcul des équilibres de phase

Le grand avantage de la translation de volume introduite par Pénéloux est qu'elle ne modifie pas le résultat des calculs d'équilibres de phase par l'équation d'état, pourvu que l'on emploie la règle de pondération linéaire pour calculer la translation de volume à appliquer au volume molaire du mélange :

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (13)$$

où c_i est la translation de volume du constituant i à la température considérée et x_i sa fraction molaire.

Comme l'a indiqué Coniglio (1993) les équilibres de phase calculés par l'équation d'état demeurent inchangés quand la translation de volume dépend de la température.

5.4 Calcul des propriétés énergétiques (capacité calorifique, enthalpie)

Le calcul des propriétés énergétiques oblige en revanche à tenir compte de la dépendance en température de la translation de volume. Dans ce qui suit, l'exposant cor désigne les variables calculées avec l'équation d'état traduite, l'absence d'exposant se rapportant à l'équation d'état originale, non traduite.

L'enthalpie H s'exprime en fonction de l'énergie libre G par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P = H \quad (14)$$

Pour calculer G on introduit les coefficients de fugacité φ_i des constituants, qui s'expriment eux-mêmes par :

$$\ln \varphi_i = \int_{P_0}^P \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP \quad (15)$$

où \bar{v}_i désigne le volume molaire partiel du constituant i .

Si l'on applique au mélange la translation de volume définie par (13) les grandeurs ci-dessus sont modifiées comme suit :

$$\bar{v}_i^{\text{cor}} = \bar{v}_i - c_i \quad (16)$$

$$\ln \varphi_i^{\text{cor}} = \ln \varphi_i - \frac{c_i(P - P_0)}{RT} \quad (17)$$

$$G^{\text{cor}} = \sum_i \left(\mu_{i0} + RT \ln \left(\frac{\varphi_i^{\text{cor}} x_i P}{P_0} \right) \right) = G + RT \sum_i x_i (\ln \varphi_i^{\text{cor}} - \ln \varphi_i) \quad (18)$$

où x_i désigne la fraction molaire du constituant i et μ_{i0} son potentiel chimique à la pression de référence P_0 . On en tire :

$$G^{\text{cor}} - G = - \sum_i x_i c_i (P - P_0) \quad (19)$$

$$H^{\text{cor}} - H = \left(\frac{\partial(G^{\text{cor}} - G)/T}{\partial(1/T)} \right)_P = - \sum_i x_i (P - P_0) \left(\frac{d(c_i/T)}{d(1/T)} \right)_P \quad (20)$$

En appliquant l'équation (7) sous la forme $c_i(T) = A_i T + B_i$ pour le constituant i on obtient finalement :

$$H^{\text{cor}} - H = \sum_i x_i (P - P_0) B_i \quad (21)$$

On voit ainsi que le calcul de l'enthalpie est modifié, mais que la correction est simple et rapide à calculer. La capacité calorifique est par contre inchangée par rapport à l'équation d'état non traduite :

$$C_p^{\text{cor}} - C_p = \left(\frac{\partial(H^{\text{cor}} - H)}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (22)$$

5.5 Regroupement de constituants en pseudo-constituants dans les mélanges complexes

Dans le cas de mélanges contenant de nombreux constituants (ex. fluides de gisements), on cherche à regrouper ces constituants en pseudo-constituants pour rendre les calculs plus rapides. Dans le cas du

regroupement de plusieurs constituants en un pseudo-constituant, on emploie une règle de pondération linéaire pour obtenir la translation de volume caractéristique du pseudo-constituant (c_{ps}) en fonction des translations de volume c_i des constituants (les sommes portent sur les constituants regroupés dans le pseudo-constituant considéré) :

$$c_{ps} = \left(\frac{1}{\sum_i x_i} \right) \sum_i x_i c_i = \frac{1}{x_{ps}} \sum_i x_i c_i \quad (23)$$

où $x_{ps} = \sum_i x_i$ désigne la fraction molaire de ce pseudo-constituant.

En combinant avec la relation (7) on établit que la translation de volume du pseudo-constituant montre également une dépendance linéaire en température :

$$c_{ps} = \frac{1}{x_{ps}} \sum_i x_i (A_i T + B_i) = A_{ps} T + B_{ps} \quad (24)$$

avec $A_{ps} = \sum_i \frac{x_i A_i}{x_{ps}}$ et $B_{ps} = \sum_i \frac{x_i B_i}{x_{ps}}$.

Cette constatation est d'une grande importance pratique car elle signifie que pour le pseudo-constituant, la translation de volume obéit à la même dépendance en température. Le même code de calcul peut donc traiter indifféremment les corps purs et les pseudo-constituants, dont la translation de volume est définie par les paramètres A et B ci-dessus. C'est un avantage important pour la mise en œuvre de la méthode par rapport aux équations (3), (4) et (5) des méthodes antérieures, dont la dépendance en température n'est pas conservée lors du regroupement en pseudo-constituants.

Nous allons voir que cet avantage s'étend à la dépendance en fonction de la masse molaire de l'équation (10). En combinant (23) et (10) on obtient la relation suivante :

$$c_{ps}(T) = \sum_i x_i ((p_1 + p_2 MW_i) T + (p_3 + p_4 MW_i)) \quad (25)$$

On introduit la masse moléculaire du pseudo-constituant, qui s'obtient classiquement en exprimant la conservation du nombre de moles et de la masse lors du regroupement :

$$MW_{ps} = \frac{1}{x_{ps}} \sum_i x_i MW_i \quad (26)$$

En tenant compte de $x_{ps} = \sum_i x_i$ l'équation (25) s'écrit :

$$c_{ps}(T) = (p_1 + p_2 MW_{ps}) T + (p_3 + p_4 MW_{ps}) \quad (27)$$

Par comparaison avec (10), on voit que la translation de volume du pseudo-constituant (27) présente exactement la même dépendance en température et en masse moléculaire que les corps purs, avec les mêmes paramètres p_1, p_2, p_3, p_4 . Outre l'avantage de pouvoir traiter les pseudo-constituants avec les mêmes codes de calcul que les corps purs, l'équation (27) présente un autre intérêt car elle ne nécessite que la masse moléculaire du pseudo-constituant, et non celles des corps purs. Cet aspect est particulièrement intéressant dans le cas des fluides pétroliers, au stade de la simulation d'un gisement ou d'un procédé. À ce stade, la composition du fluide est généralement définie par une liste de pseudo-constituants, accompagnée de leurs propriétés critiques et de leurs masses moléculaires. Notre méthode peut être appliquée dans ce cas avec l'information classiquement disponible. Là encore, c'est un avantage important par rapport aux méthodes antérieures des équations (3) (4) et (5), dont la forme mathématique empêche de représenter simplement la translation de volume des pseudo-constituants.

Ces avantages pratiques ont conduit au dépôt d'un brevet (Ungerer et Batut, 1996).

CONCLUSION

Ce travail débouche sur une méthode de translation de volume améliorée à mettre en œuvre avec l'équation d'état de Peng-Robinson. L'analyse détaillée des erreurs commises par l'équation d'état originale à haute pression a permis d'établir clairement que la translation de volume devait présenter une dépendance en température linéaire ($c = AT + B$, équation 7). Cette relation permet généralement d'obtenir à haute température une précision comparable à celle obtenue à température ambiante au moyen de la translation de volume constante. Bien que plus simple, cette expression représente un progrès sensible par rapport aux travaux antérieurs (Soreide, 1989 ; Magoulas et Tassios, 1990 ; Coniglio, 1993) qui ont eu recours à des fonctions plus compliquées de la température. On évite en particulier les incohérences que ces modèles montrent parfois à haute pression, tout en gardant une bonne performance à basse pression. Seule la région critique du corps pur est mal représentée, ce qui est inévitable avec toute méthode fondée sur une équation d'état.

L'étude effectuée sur des hydrocarbures linéaires et cycliques a permis également de proposer des corrélations qui expriment les coefficients A et B en fonction

de la masse moléculaire (10 et 11). Ces corrélations, dont on a pu montrer l'efficacité pour les hydrocarbures légers (jusque vers C_{10}) perdent toutefois de leur précision pour les hydrocarbures lourds, à cause du manque de fiabilité des paramètres critiques. Pour les corps purs au-delà de C_{10} et pour les coupes pétrolières, on propose donc une expression (12) utilisant la masse moléculaire et une mesure de masse volumique.

Un avantage pratique important de la méthode proposée concerne le traitement des pseudo-constituants. En effet, le regroupement de plusieurs corps purs en un pseudo-constituant ne change pas la dépendance linéaire en température de la translation de volume. Pour les regroupements d'hydrocarbures C_6 à C_{10} , la translation de volume du pseudo-constituant peut se calculer directement à partir de sa masse moléculaire moyenne dans les équations (10) ou (11), ce qui est particulièrement simple à mettre en œuvre.

Ces résultats prometteurs justifient de poursuivre l'étude de cette translation de volume en évaluant mieux sa performance (calcul d'erreurs quadratiques moyennes), en considérant d'autres données que celles prises en compte dans cette étude (densités liquides à saturation, autres hydrocarbures) et en appliquant le modèle à des fluides pétroliers.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient J.-C. de Hemptinne et F. Montel pour leurs conseils, ainsi que B. Tavitian pour la relecture du manuscrit.

RÉFÉRENCES

Arnaud J.F. (1995), Caractérisation des propriétés physiques et thermodynamiques des fluides pétroliers à haute pression. *Thèse de doctorat*, université de Pau.

Arnaud J.F., P. Ungerer, E. Behar, G. Moracchini et J. Sanchez (1996), Excess volumes and saturation pressures for the system methane + n-tetracosane at 374 K. Representation by improved EOS mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*, 124, p. 177-207.

Chou G.F. et J.M. Prausnitz (1989), A phenomenological correction to an equation of state for the critical region. *AIChE J.*, 35, p. 1487-1496.

Coniglio L. (1993), Estimation des propriétés thermophysiques des hydrocarbures lourds. *Thèse de doctorat*, université d'Aix-Marseille.

CRC Handbook of Chemistry and Physics (1990-1991), édité par D.R. Lide, CRC Press.

De Hemptinne J.C. et P. Ungerer (1995), Accuracy of the volumetric predictions of some important equations of state for hydrocarbons, including a modified version of the Lee-Kesler method. *Fluid Phase Equilibria*, 106, p. 81-109.

Doolittle A.K. (1964), Specific volumes of n-alkanes. *J. Chem. Eng. Data*, 9, p. 275-279.

Goodwin R.D. (1988), Benzene thermophysical properties from 279 to 900 K at pressures to 1000 bar. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, p. 1541-1634.

Levelt-Sengers J.M.H., G. Morrison et R.F. Chang (1983), Critical behaviour in fluids and fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 14, p. 19-44.

Magoulas K. et D. Tassios (1990), Thermophysical properties of n-alkanes from C_1 to C_{20} and their predictions for higher ones. *Fluid Phase Equilibria*, 56, p. 119-140.

Mathias P.M., T. Naheiri et E.M. Oh (1989), A density correction for the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 47, p. 115-132.

Péneloux A., E. Rauzy et R. Frère (1982), A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8, p. 7-23.

Peng D.Y. et D.B. Robinson (1976), A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, p. 59-64.

Reamer H. et B. Sage (1957), Phase equilibria in hydrocarbon systems, volumetric behavior of cyclohexane. *Chem. Eng. Data*, Series 2, p. 9.

Soave G. (1972), Equilibrium constants for a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, p. 1197-1203.

Soreide I. (1989), Improved phase behaviour predictions of petroleum reservoir fluids from a cubic equation of state. *Thèse*, université de Trondheim.

Stewart D.E., B.H. Sage, W.N. Lacey (1942), Volumetric behaviour of n-hexane in the liquid phase. *Ind. Eng. Chem.*, 46, p. 2529-2531.

Ungerer P. et C. Batut (1996), Méthode pour modéliser avec précision les propriétés volumétriques de fluides et notamment des hydrocarbures. *Brevet français n° 96/13 563*.

Zhou H., B. Lagourette, J. Alliez, P. Xans, F. Montel (1990), Extension of the Simha equation of state to the calculation of the density of n-alkanes-benzene and alkylbenzene mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 59, p. 309-328.

Manuscrit définitif reçu en septembre 1997