



**HAL**  
open science

# Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>

Stéphane Vitu

## ► To cite this version:

Stéphane Vitu. Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL080N . tel-01752828

**HAL Id: tel-01752828**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752828>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

---

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**  
**ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES**  
**ÉCOLE DOCTORALE RP2E**  
**LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE DES MILIEUX POLYPHASÉS**

# **THÈSE**

Présentée par

**Stéphane VITU**  
**Ingénieur des Techniques de l'Industrie – ENSIC**

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité Génie des Procédés et des Produits

---

**Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul  
du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng–Robinson  
et mesures d'équilibres liquide – vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>**

---

Soutenue publiquement le 06 novembre 2007 devant la commission d'examen :

Président : Jacques PIRONON

Rapporteurs : Jean-Luc DARIDON  
Evelyne NEAU

Examineurs : Danielle BARTH  
Olivier BAUDOUIN  
Jean-Noël JAUBERT  
François MONTEL  
Pascal MOUGIN

---

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés (LTMP) de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), à Nancy.

Tout d'abord, un remerciement particulier à Messieurs les Professeurs Michel Dirand et Roland Solimando, successivement Directeurs du LTMP, pour m'avoir intégré dans leur laboratoire de recherche.

Que ma Directrice de thèse, Madame le Professeur Danielle Barth trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour les précieux conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jean-Noël Jaubert sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de mon admiration pour ses compétences scientifiques et ses qualités pédagogiques. La disponibilité dont il a fait preuve durant ces trois années a été sans limites.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur Jean-Luc Daridon, à la fois pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur, mais aussi pour m'avoir accueilli durant deux mois à Pau, au sein de son équipe de recherche du Laboratoire des Fluides Complexes. Les mesures expérimentales décrites dans ce mémoire ont toutes été réalisées dans son laboratoire avec l'aide de Jérôme Pauly que je remercie également chaleureusement.

Je tiens à remercier particulièrement Madame le Professeur Evelyne Neau pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. Sa présence dans le jury m'honore.

Je veux adresser tous mes remerciements à Monsieur Jacques Pironon, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de présider cette commission d'examen.

Monsieur François Montel, Responsable de la Thermodynamique au sein de la compagnie TOTAL, m'a fait l'honneur d'être examinateur lors de la soutenance de cette thèse, je l'en remercie profondément. Qu'il soit également remercié pour les moyens financiers mis à disposition pour la réalisation de ce travail.

Que Monsieur Olivier Baudouin, Directeur Procédés au sein de la société ProSim, trouve ici l'expression de ma gratitude pour sa participation au jury. Nous nous sommes rencontrés à plusieurs reprises et Monsieur Baudouin a toujours manifesté un grand intérêt pour le travail développé au cours de cette thèse. Qu'il soit assuré de toute mon amitié.

Monsieur Pascal Mougin, Ingénieur de Recherche en chef à l'Institut Français du Pétrole, a accepté de juger ce travail. Je lui en suis très reconnaissant.

---

Merci à Fabrice Mutelet, Maître de conférences au LTMP, et à Romain Privat, doctorant, pour l'aide apportée concernant la constitution des bases de données, l'ajustement des paramètres et le tracé de certains lieux des points critiques "délicats".

Je tiens aussi à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du LTMP. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde sympathie et de ma gratitude pour leur gentillesse et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Monsieur Michel Montangerand, enseignant de Physique-Chimie au lycée européen de Villers-Cotterêts, a su éveiller ma curiosité scientifique. Enseignant dévoué, passionné par son métier, qu'il soit ici remercié.

Merci enfin à mes amis et à toute ma famille, en particulier Maud, pour m'avoir aidé et supporté (dans tous les sens du terme).

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b><u>I. BIBLIOGRAPHIE ET NOTIONS THÉORIQUES</u></b>	<b><u>7</u></b>
<b>I.A. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR</b>	<b>8</b>
I.A.1. Variance et règle des phases	8
I.A.2. Conditions d'équilibre liquide – vapeur	8
I.A.2.a. Approche $\gamma - \phi$ ou approche hétérogène	9
I.A.2.b. Approche $\phi - \phi$ ou approche homogène	9
I.A.3. Définitions relatives aux équilibres liquide – vapeur	10
I.A.3.a. Diagramme isotherme et diagramme isobare	10
I.A.3.b. Point de bulle et point de rosée	12
I.A.3.c. Point critique et lieu des points critiques	12
I.A.3.d. Condensation rétrograde et vaporisation rétrograde	13
I.A.3.e. Azéotropie	15
<b>I.B. EQUATIONS D'ÉTAT CUBIQUES ET RÈGLES DE MÉLANGE</b>	<b>18</b>
I.B.1. La théorie de Van der Waals	18
I.B.2. Soave–Redlich–Kwong et Peng–Robinson	19
I.B.2.a. L'équation d'état de Redlich et Kwong (1949)	19
I.B.2.b. La modification de Soave (1972)	20
I.B.2.c. L'équation d'état de Peng et Robinson (1976)	21
I.B.2.d. L'extension de 1978	21
I.B.2.e. L'équation cubique générale corrigée	22
I.B.3. Règles de mélange	23
I.B.3.a. Les règles de mélange classiques	23
I.B.3.b. Règles de mélange non aléatoires	24
I.B.3.c. Equation d'état / modèle d'énergie de Gibbs d'excès	24
<b>I.C. LE PARAMÈTRE D'INTERACTION BINAIRE</b>	<b>26</b>
I.C.1. Corrélations applicables à des mélanges spécifiques	26
I.C.1.a. Mélanges d'hydrocarbures	27
I.C.1.b. Mélanges contenant du dioxyde de carbone	28
I.C.1.c. Mélanges contenant $N_2$ ou $H_2S$	29
I.C.2. Corrélations plus générales	29
<b>I.D. LES MÉTHODES DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES</b>	<b>32</b>
I.D.1. Application aux corps purs	32
I.D.2. Application aux mélanges	33
<b>I.E. CLASSIFICATION DES DIAGRAMMES DE PHASE</b>	<b>35</b>
I.E.1. Lieu des points critiques continu entre les corps purs	35
I.E.2. Lieu des points critiques discontinu entre les corps purs	36
<b><u>II. DESCRIPTION DU MODELE PPR78</u></b>	<b><u>39</u></b>
<b>II.A. LES TRAVAUX DE PÉNELOUX [37-39]</b>	<b>40</b>
<b>II.B. LE MODÈLE PPR78</b>	<b>42</b>
II.B.1. Rappel de l'équation d'état et des règles de mélange	42
II.B.2. Expression du coefficient d'interaction binaire $k_{ij}(T)$	43
<b>II.C. MISE EN ŒUVRE DE LA MÉTHODE DE CONTRIBUTIONS DE GROUPES</b>	<b>45</b>
II.C.1. Groupes élémentaires et interactions entre groupes	45
II.C.1.a. Définition des groupes du modèle PPR78	45
II.C.1.b. Les paramètres d'interaction de groupes	47
II.C.2. Constitution des bases de données	49
II.C.2.a. Les corps purs présents dans les bases de données	49
II.C.2.b. Systèmes binaires rencontrés durant l'étude	50

II.C.3.	Définition de la fonction objectif	52
<b>III. RESULTATS OBTENUS : SYSTÈMES BINAIRES</b>		<b>55</b>
<b>III.A. BINAIRES INCLUS DANS LES BASES DE DONNÉES</b>		<b>56</b>
III.A.1.	Présentation détaillée des résultats	56
III.A.2.	Illustration graphique des résultats	58
III.A.2.a.	Les équilibres liquide – vapeur	58
III.A.2.b.	Lieux des points critiques	74
III.A.3.	Conclusion	84
<b>III.B. BINAIRES NON INCLUS DANS LES BASES DE DONNÉES</b>		<b>85</b>
III.B.1.	Les propriétés critiques des corps purs sont connues	85
III.B.1.a.	Le système hyperbare méthane – tétracosane	85
III.B.1.b.	Le système éthane – tétracosane	86
III.B.1.c.	Systèmes contenant du squalane	86
III.B.2.	Les propriétés critiques d'au moins un des corps purs sont inconnues	87
III.B.2.a.	Systèmes contenant de l'octylbenzène	88
III.B.2.b.	Systèmes contenant de l'acénaphène	89
III.B.2.c.	Le système propane – triphénylméthane	90
<b>IV. RESULTATS OBTENUS : SYSTÈMES MULTICONSTITUANTS</b>		<b>91</b>
<b>IV.A. SYSTÈMES TERNAIRES</b>		<b>92</b>
IV.A.1.	Le mélange CO <sub>2</sub> – nonane – cumène (isopropylbenzène)	92
IV.A.2.	Le système CO <sub>2</sub> – octane – 2,2,4-triméthylpentane	92
IV.A.3.	Le système CO <sub>2</sub> – cyclohexane – naphtalène	93
<b>IV.B. MÉLANGES SYNTHÉTIQUES DE SHARIATI [815,816]</b>		<b>95</b>
IV.B.1.	Fractions synthétiques en présence de méthane	95
IV.B.2.	Fractions synthétiques en présence de CO <sub>2</sub>	97
<b>IV.C. MÉLANGES DE TYPE GAZ NATURELS</b>		<b>99</b>
IV.C.1.	Mélanges ternaires à forte teneur en méthane	99
IV.C.2.	Gaz naturels liquéfiés synthétiques	100
IV.C.3.	Mélanges très volatils à neuf constituants de type gaz naturels	100
<b>IV.D. GAZ À CONDENSATS ET BRUTS SYNTHÉTIQUES</b>		<b>102</b>
IV.D.1.	Enveloppes de phases de mélanges synthétiques	102
IV.D.1.a.	Gaz à condensats synthétiques	102
IV.D.1.b.	Bruts synthétiques de Daridon et al. [824]	104
IV.D.1.c.	Bruts synthétiques de Le Roy et al. [386]	105
IV.D.1.d.	Bruts synthétiques de Danesh et al. [828]	107
IV.D.2.	Gonflements de mélanges synthétiques par un gaz	108
IV.D.2.a.	Injection de gaz naturel dans un brut synthétique	108
IV.D.2.b.	Injection de CO <sub>2</sub> dans un brut synthétique	109
<b>IV.E. POINTS CRITIQUES DE MÉLANGES MULTICONSTITUANTS</b>		<b>111</b>
IV.E.1.	Mélanges constitués de CO <sub>2</sub> et d'alcane linéaires	111
IV.E.2.	Prédiction du point critique de 19 mélanges synthétiques	112
<b>V. MESURES D'ÉQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR</b>		<b>115</b>
<b>V.A. EQUIPEMENT EXPÉRIMENTAL ET MODE OPÉRATOIRE</b>		<b>116</b>
V.A.1.	Principes des méthodes synthétiques	116
V.A.2.	Description de la cellule haute pression utilisée	117
V.A.3.	Procédure employée pour les systèmes binaires	118
<b>V.B. ETUDE DE DEUX SYSTÈMES BINAIRES</b>		<b>119</b>
V.B.1.	Le système binaire CO <sub>2</sub> – méthylcyclopentane	119
V.B.1.a.	Résultats expérimentaux	119
V.B.1.b.	Représentation par le modèle PPR78 et discussion	120
V.B.2.	Le système binaire CO <sub>2</sub> – isopropylcyclohexane	121
V.B.2.a.	Résultats expérimentaux	121

---

V.B.2.b.	Représentation par le modèle PPR78 et discussion	123
<b>V.C.</b>	<b>ETUDE D'UN MÉLANGE MULTICONSTITUANT</b>	<b>125</b>
V.C.1.	Procédure et description du fluide synthétique	125
V.C.2.	Résultats expérimentaux et modélisation	126
<b>BILAN ET PERSPECTIVES</b>		<b>129</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>131</b>
<b>ANNEXE 1 : exemple de calcul de <math>k_{ij}</math></b>		<b>147</b>
<b>ANNEXE 2 : formule développée de certains corps purs</b>		<b>150</b>
<b>ANNEXE 3 : base de données, liste des systèmes binaires</b>		<b>151</b>
<b>ANNEXE 4 : valeurs expérimentales lissées pour les deux binaires étudiés</b>		<b>161</b>
<b>ANNEXE 5 : valeurs expérimentales lissées du système multiconstituant</b>		<b>162</b>





---

# INTRODUCTION

De nos jours, la conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessitent la connaissance précise des propriétés d'équilibre des mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions. Ces équilibres entre phases peuvent être mesurés par différentes méthodes. Cependant, quelle que soit la méthode employée, ces mesures restent longues et coûteuses à effectuer.

Il est donc essentiel de disposer de modèles de calcul capables de prédire le plus efficacement possible les équilibres entre phases jusqu'au point critique. Les calculs d'équilibres liquide – vapeur sont très souvent réalisés à l'aide d'une équation d'état cubique. Lorsque ces équations d'état sont appliquées aux mélanges, les interactions moléculaires sont prises en compte par un coefficient d'interaction binaire, appelé  $k_{ij}$ , dont le choix est très délicat, même pour des mélanges simples.

La pratique courante consiste à ajuster ce coefficient d'interaction binaire sur les données expérimentales du mélange considéré pour obtenir la meilleure représentation possible de son comportement. Malheureusement, des données expérimentales ne sont pas toujours disponibles, ce qui conduit à choisir arbitrairement la valeur de ce coefficient qui a pourtant une influence significative sur le diagramme de phase calculé.

Plusieurs corrélations ont été proposées pour estimer le coefficient d'interaction binaire. Mais ces corrélations ne s'appliquent qu'à des mélanges spécifiques et la plupart d'entre elles sont purement empiriques, ce qui les rend inutilisables à des fins d'extrapolation.

Le but de ce travail est donc de développer une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) d'une équation d'état cubique largement utilisée : celle de Peng et Robinson.

L'une des caractéristiques de notre approche est que le coefficient d'interaction binaire dépend de la température du mélange et que son calcul ne nécessite pas la connaissance d'autres propriétés que celles requises par l'équation d'état, c'est-à-dire la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des corps purs constitutifs du mélange.

Après un premier chapitre bibliographique, nous décrirons en détail l'approche prédictive proposée. Nous préciserons notamment le mode opératoire employé pour l'ajustement des paramètres du modèle et nous définirons les groupes inclus dans ce modèle. Ceux-ci sont au nombre de douze et permettent de construire tous les composés paraffiniques, aromatiques et naphéniques. Le  $\text{CO}_2$  a également été inclus car il est fréquemment rencontré dans des applications industrielles telles que la récupération assistée du pétrole et les procédés de séparation. Notons également le développement des procédés d'extraction utilisant le  $\text{CO}_2$  supercritique. Le  $\text{CO}_2$  est un gaz à effet de serre et la réduction des émissions atmosphériques de  $\text{CO}_2$  est un problème crucial.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats de notre modèle quant à la description des équilibres liquide – vapeur et du lieu des points critiques de mélanges binaires. Nous verrons que la grande majorité des systèmes binaires sont très bien représentés par le modèle. Seuls les systèmes binaires de type III selon la classification de Van Konynenburg et Scott semblent poser problème.

Dans un quatrième chapitre nous présenterons les résultats qui peuvent être obtenus par le modèle développé en ce qui concerne la prédiction du comportement des mélanges multiconstituants. De nombreux mélanges d'un grand intérêt pour l'industrie seront abordés. Nous constaterons que les mélanges de type gaz naturels, gaz à condensats et pétroles bruts synthétiques sont, en règle générale, bien prédits par le modèle.

Le cinquième et dernier chapitre sera dédié aux mesures expérimentales d'équilibres liquide – vapeur, mesures qui ont été réalisées dans le but de combler, au moins partiellement, le manque de données expérimentales concernant certains systèmes. Nous décrirons la méthode expérimentale mise en œuvre et nous discuterons des résultats obtenus concernant deux systèmes binaires : CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane et CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane, et un mélange multiconstituant contenant du CO<sub>2</sub> et cinq hydrocarbures.

---

# I. BIBLIOGRAPHIE ET NOTIONS THEORIQUES

Au cours de ce chapitre, nous aborderons les différentes notions théoriques liées au calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges par une équation d'état cubique. La description de ces équations d'état cubiques et des règles de mélange les plus largement utilisées seront suivies d'un historique des corrélations permettant la prédiction du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng et Robinson. Suivra une description du concept de contributions de groupes qui est à la base de notre travail. Enfin, la classification des diagrammes de phase pour des systèmes binaires sera détaillée. Mais au préalable, il est nécessaire d'aborder de manière générale les calculs d'équilibres liquide – vapeur des mélanges.

## I.A. Généralités sur les équilibres liquide – vapeur

Il ne s'agit pas ici de réaliser un précis de thermodynamique ni même d'aborder l'ensemble des méthodes de calcul des équilibres entre phases pour un mélange. Le lecteur souhaitant approfondir un des aspects traités pourra se référer aux ouvrages et publications citées dans ce chapitre, chapitre qui se limitera à rappeler les notions de thermodynamique nécessaires à la compréhension de la démarche. Cette partie sur les équilibres liquide – vapeur s'appuie essentiellement sur l'ouvrage de Vidal [1].

Dans le cadre de cette étude, nous ne traitons que le cas où les constituants du mélange sont connus. Les difficultés liées à la méconnaissance de la composition des fluides pétroliers ou des gaz naturels ne sont pas abordées.

### I.A.1. Variance et règle des phases

Parmi les variables nécessaires à la définition d'un système, on distingue les variables extensives qui sont dépendantes de la quantité de matière et les variables intensives également appelées variables d'état qui sont indépendantes de la quantité de matière. La température, la pression, la densité ou encore la composition des phases sont des variables intensives caractérisant un système tandis que le volume et la masse totale sont des variables extensives. On définit la variance (ou nombre de degrés de liberté) d'un système comme étant le nombre de variables intensives indépendantes décrivant ce système.

C'est la règle des phases de Gibbs qui permet de calculer la variance ( $v$ ) d'un système connaissant le nombre de constituants ( $C$ ) du mélange et le nombre de phases ( $\phi$ ). Cette règle s'écrit de la façon suivante :

$$v = C + 2 - \phi \quad (I-1)$$

Prenons l'exemple d'un système binaire en équilibre liquide – vapeur. On a donc  $C = 2$  et  $\phi = 2$ . La variance du système est donc de deux, ce qui signifie qu'il faut se fixer deux variables intensives indépendantes ( $T$  et  $P$  par exemple) afin de pouvoir définir l'état intensif du système biphasé. Pour un mélange en équilibre liquide – vapeur, la variance du système est donc égale au nombre de constituants du mélange. Généralement, pour un calcul d'équilibre liquide – vapeur, les variables d'état retenues sont la température du mélange, sa pression et la composition des deux phases ( $x_i$  et  $y_i$ ).

Ainsi, pour un mélange à  $C$  constituants, un calcul d'équilibre liquide – vapeur consiste à déterminer les  $2C+2$  variables intensives suivantes :  $T$ ,  $P$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  ( $i$  variant de 1 à  $C$ ) avec  $x_i$  et  $y_i$  les fractions molaires du constituant  $i$  dans la phase liquide et la phase vapeur, respectivement. Il s'agit de fixer  $C$  variables intensives et de calculer les  $C+2$  manquantes.  $C+2$  équations seront donc nécessaires à la résolution du problème. Les conditions thermodynamiques d'équilibre liquide – vapeur fourniront  $C$  équations tandis que les deux dernières seront fournies par un bilan de matière sur les deux phases en équilibre.

### I.A.2. Conditions d'équilibre liquide – vapeur

À l'équilibre, le potentiel chimique  $\bar{g}_i$  de chaque constituant a la même valeur dans chaque phase, ce qui se traduit par les  $C$  équations suivantes :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T,P,x_i) = \bar{g}_{i,\text{vap}}(T,P,y_i) \quad \forall i = 1, \dots, C \quad (I-2)$$

Les deux équations manquantes, que l'on peut appeler équations de fermeture, sont données par un bilan de matière sur chacune des phases :

$$\sum_1^C x_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_1^C y_i = 1 \quad (I-3)$$

Les  $C+2$  équations à résoudre sont donc définies par les expressions (I-2) et (I-3). Il existe deux grandes approches pour l'expression "concrète" des potentiels chimiques dans chaque phase.

### I.A.2.a. Approche $\gamma - \phi$ ou approche hétérogène

Cette approche, parfois appelée approche hétérogène ou dissymétrique, consiste à appliquer des modèles différents à la phase liquide et à la phase vapeur. On utilise une équation d'état pour représenter la phase vapeur (Soave–Redlich–Kwong ou Peng–Robinson par exemple) tandis que la phase liquide est représentée par un modèle d'énergie de Gibbs d'excès ( $g^E$ ). Reprenons l'égalité (I-2). Le potentiel chimique du constituant  $i$  dans la phase liquide comprend deux contributions, l'une représentant le comportement idéal du liquide, l'autre traduisant l'écart à l'idéalité :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T,P,x_i) = g_{i,\text{liq}}^*(T,P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (I-4)$$

Avec  $g_{i,\text{liq}}^*(T,P)$  le potentiel chimique du corps pur liquide et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du constituant  $i$  dans la phase liquide.

D'autre part, le potentiel chimique du constituant  $i$  dans la phase vapeur peut s'écrire en prenant comme référence le potentiel chimique du corps pur  $i$  considéré comme un gaz parfait ( $g_{i,\text{vap}}^\bullet$ ) selon la relation suivante :

$$\bar{g}_{i,\text{vap}}(T,P,y_i) = g_{i,\text{vap}}^\bullet(T,P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_{i,\text{vap}}(T,P,y_i) \quad (I-5)$$

Avec  $\phi_{i,\text{vap}}(T,P,y_i)$  le coefficient de fugacité du constituant  $i$  dans la phase vapeur. La méthode  $\gamma - \phi$  est donc définie par les équations (I-3), (I-4) et (I-5). Celle-ci est dite hétérogène car le calcul du coefficient d'activité en phase liquide ( $\gamma_i$ ) nécessite l'utilisation d'un modèle d'énergie de Gibbs d'excès (UNIFAC ou NRTL par exemple) alors que le coefficient de fugacité en phase vapeur ( $\phi_i$ ) est calculé par une équation d'état. Cette méthode a reçu une grande attention durant ces vingt cinq dernières années car il existe de nombreux modèles de calcul du coefficient d'activité en phase liquide, dont certains sont prédictifs, rendant cette approche particulièrement intéressante pour le traitement de mélanges polaires. Mais l'utilisation d'une telle méthode se limite à des températures et des pressions modérées. En effet, l'application de deux modèles différents aux deux phases en équilibre ne permet pas de traduire la continuité de ces deux états à l'approche du point critique.

### I.A.2.b. Approche $\phi - \phi$ ou approche homogène

Cette approche, appelée approche homogène ou encore approche symétrique, conduit à appliquer le même modèle (généralement une équation d'état cubique telle

Peng–Robinson ou encore Soave–Redlich–Kwong), aux deux phases du système. La relation (I-2) reste valable et en exprimant les potentiels chimiques en fonction du potentiel chimique du corps pur  $i$  considéré comme un gaz parfait pur (pris comme référence), on peut écrire :

$$\bar{g}_{i,\text{liq}}(T,P,x_i) = g_i^\bullet(T,P) + RT \ln x_i + RT \ln \phi_{i,\text{liq}}(T,P,x_i) \quad (\text{I-6})$$

$$\bar{g}_{i,\text{vap}}(T,P,y_i) = g_i^\bullet(T,P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_{i,\text{vap}}(T,P,y_i) \quad (\text{I-7})$$

Il vient donc :

$$g_i^\bullet(T,P) + RT \ln \frac{x_i \phi_{i,\text{liq}}}{P} = g_i^\bullet(T,P) + RT \ln \frac{y_i \phi_{i,\text{vap}}}{P} \quad (\text{I-8})$$

Ce qui conduit, après simplification, à l'expression suivante :

$$x_i \phi_{i,\text{liq}} = y_i \phi_{i,\text{vap}} \quad (\text{I-9})$$

L'approche homogène est définie par les équations (I-3) et (I-9). Les coefficients de fugacité en phase liquide et en phase vapeur sont calculés par le même modèle tandis que les deux équations de fermeture (I-3) restent évidemment les mêmes que pour la méthode hétérogène. Cette voie présente le net avantage d'être applicable à haute pression et de permettre le calcul d'autres propriétés du mélange. Toutefois, l'utilisation de règles de mélange classiques limite la méthode aux mélanges apolaires ou faiblement polaires. Nous l'utilisons cependant pour réaliser cette étude puisque nous nous intéressons à des mélanges contenant des hydrocarbures et du  $\text{CO}_2$ .

### I.A.3. Définitions relatives aux équilibres liquide – vapeur

Cette partie a pour but de définir plusieurs termes et notions qui seront ensuite souvent utilisés dans la suite de ce mémoire. Le lecteur qui serait peu familier avec le vocabulaire des diagrammes de phase pourra donc utilement se reporter à cette section pour y obtenir des précisions sur certains termes. Les diagrammes utilisés dans cette partie sont purement illustratifs. On ne traitera ici que de systèmes binaires en équilibre liquide – vapeur mais la plupart des notions abordées resteront valables pour des systèmes multiconstituants. La représentation isotherme ou isobare des mélanges n'est possible que pour le cas particulier des mélanges binaires. Ces mélanges étant de loin les plus étudiés, nous détaillerons ces représentations. Les mélanges ternaires peuvent être représentés dans des diagrammes triangulaires mais, généralement, les mélanges dont le nombre de constituants excède deux sont représentés dans le plan (P,T) à composition fixée.

#### I.A.3.a. Diagramme isotherme et diagramme isobare

La description d'un mélange nécessite la connaissance de la température, de la pression et de la composition. Nous illustrerons ici les changements de phase d'un système binaire propane – benzène évoluant dans un premier temps à pression constante (diagramme isobare) et dans un second temps à température constante (diagramme isotherme).

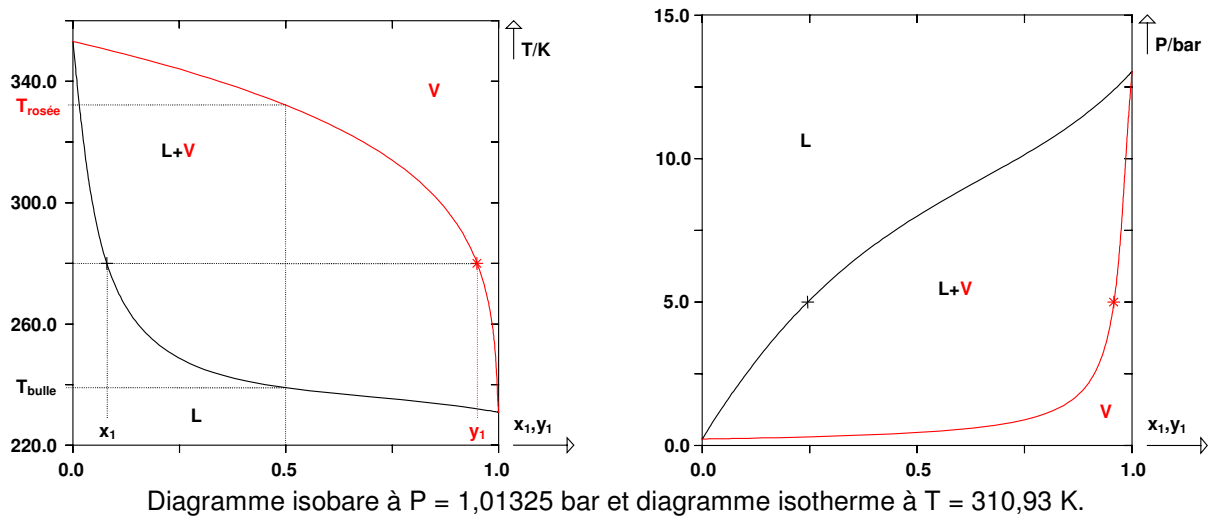


Figure I.1. Diagramme isobare et isotherme du système propane (1) – benzène (2).

Un diagramme isobare correspond au tracé de l'équilibre liquide – vapeur du système binaire considéré à pression constante. La température est portée en ordonnée. Un diagramme isotherme correspond au tracé de l'équilibre du même système à température constante. Cette fois, c'est la pression que l'on trouve en ordonnée. Sur les deux graphiques, l'abscisse correspond aux compositions, c'est-à-dire la fraction molaire de l'un des constituants en phase liquide ( $x_1$ ) et en phase vapeur ( $y_1$ ).

**Remarque :** pour l'ensemble des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur en système binaire qui suivront, l'indice 1 sera attribué au constituant le plus volatil (température d'ébullition la plus basse) du mélange (ici le propane). Les fractions molaires du second constituant se déduisent par complément à l'unité.

Sur les deux graphiques de la figure I.1., la portion du diagramme où le système est monophasique liquide est repérée par un L et la partie correspondant à un système monophasique vapeur est indiquée par un V. La courbe noire est appelée courbe de bulle et la courbe rouge est appelée courbe de rosée. Ces deux courbes délimitent la zone d'équilibre liquide – vapeur (zone diphasique), indiquée L+V. Cette zone est également souvent appelée fuseau d'équilibre liquide – vapeur. Les courbes noires et rouges sont donc, respectivement, le lieu des points de bulle (+) et le lieu des points de rosée (\*). Au niveau des axes représentatifs des corps purs, les deux courbes se rejoignent puisque les températures de bulle et de rosée sont identiques. En représentation isobare, les courbes se rejoignent à la température d'ébullition du corps pur le moins volatil pour  $x_1 = 0$  et à celle du plus volatil pour  $x_1 = 1$ . En représentation isotherme, la jonction des courbes de bulle et de rosée s'effectue, d'une part à la pression de vapeur saturante du corps pur le moins volatil pour  $x_1 = 0$  et d'autre part à la pression de vapeur saturante du constituant le plus volatil ( $x_1 = 1$ ).

Dans un diagramme isobare, le système étant monophasique liquide aux basses températures et monophasique vapeur aux hautes températures, la courbe de bulle est toujours en dessous de la courbe de rosée. Inversement, dans un diagramme isotherme, le système est monophasique liquide aux hautes pressions et monophasique vapeur aux basses pressions. La courbe de bulle est donc toujours au-dessus de la courbe de rosée dans ce cas.



### I.A.3.b. Point de bulle et point de rosée

On appelle pression de bulle d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant c'est-à-dire formé d'une phase liquide en équilibre avec une bulle de gaz. De même, on appelle température de bulle d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, un point de la courbe de bulle est appelé point de bulle.

On appelle pression de rosée d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante c'est-à-dire formé d'une phase vapeur en équilibre avec une goutte de liquide. De même, on appelle température de rosée d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, tout point de la courbe de rosée est appelé point de rosée.

Si l'on considère un mélange de composition globale ( $z_1$ ) égale à 0,5 (diagramme isobare de la figure I.1.), sa température de bulle sous pression atmosphérique est d'environ 239 K tandis que sa température de rosée à la même pression est approximativement de 332 K. Entre ces deux températures, le mélange se répartit en deux phases dont les compositions ( $x_1$  et  $y_1$ ) sont différentes de la composition globale ( $z_1 = 0,5$ ). La phase liquide est à son point de bulle et la phase vapeur à son point de rosée. La proportion de chacune des phases en présence est facilement calculable par la règle des moments.

### I.A.3.c. Point critique et lieu des points critiques

Lorsque la température du mélange considéré devient supérieure à la température critique de l'un des constituants, le fuseau d'équilibre liquide – vapeur ne s'étend plus sur la gamme complète de composition. Les courbes de bulle et de rosée ne se rejoignent plus sur l'axe mais en un point critique de mélange liquide – vapeur.

Au point critique, les compositions des deux phases sont identiques et leurs propriétés le sont également. On remarque que plus la température du mélange est élevée, plus le fuseau d'équilibre liquide – vapeur se rétrécit et se rapproche de l'axe correspondant au corps pur le moins volatil. Il est possible de représenter le lieu des points critiques d'un système dans le plan température – composition ; pression – composition ou encore dans le plan pression – température. Le second graphique de la figure I.2. correspond au lieu des points critiques dans le plan pression – température du même système que précédemment. Les points critiques à 377,59 K et 477,59 K sont représentés sur les deux graphiques mais l'information concernant la composition est perdue dans le plan (P,T). Dans ce même plan est représentée l'enveloppe diphasique d'un mélange dont la composition globale est égale à la composition critique du mélange à 477,59 K ( $z_1 \approx 0,54$ ). On remarque à nouveau la convergence des courbes de bulle et de rosée au point critique. Ces enveloppes de phase dans le plan (P,T) sont souvent appelées isoplèthes. A l'extérieur du domaine délimité par la courbe de vaporisation des corps purs et le lieu des points critiques, le mélange est monophasique quelle que soit sa composition.

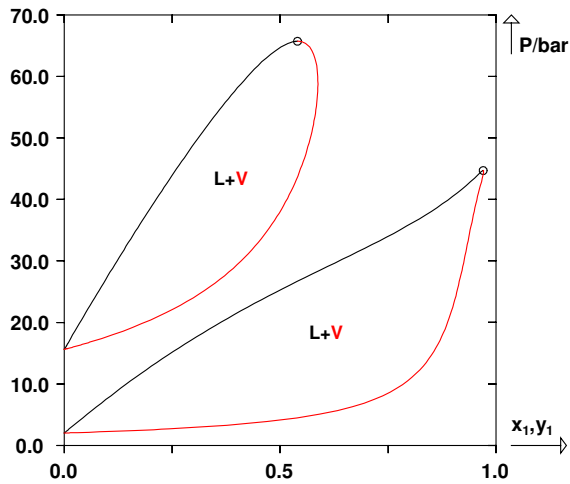
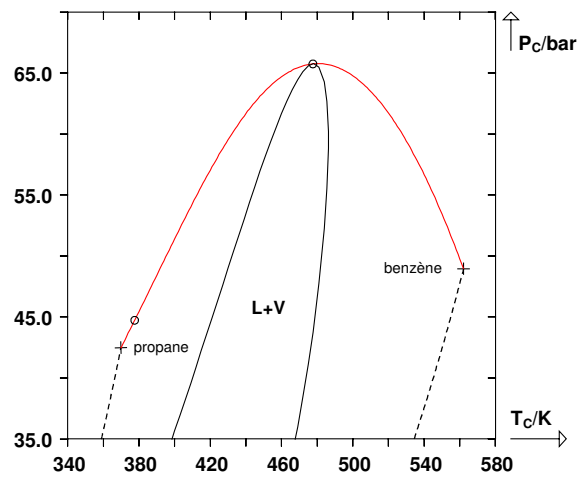


Diagramme isotherme à 377,59 K et 477,59 K du système propane (1) – benzène (2). (o) : point critique liquide – vapeur du mélange. Température critique du propane : 369,83 K



Lieu des points critiques du système propane (1) – benzène (2) dans le plan ( $P, T$ ). Courbe rouge : lieu des points critiques ; pointillés noirs : courbe de vaporisation des corps purs. Courbe noire : enveloppe diphasique à composition constante. (+) : point critique du corps pur.

Figure I.2. Diagramme isotherme et lieu des points critiques du système binaire propane (1) – benzène (2).

**Remarque** : les descriptions faites ci-dessus correspondent à un cas simple. Selon la nature des constituants du mélange, les diagrammes de phase pourront être beaucoup plus complexes. Par exemple, une forte dissymétrie du mélange, l'existence d'équilibres liquide – liquide ou d'azéotropes compliquent sensiblement les diagrammes de phase et les lieux des points critiques. Ces aspects sont abordés dans la partie de ce chapitre concernant la classification des diagrammes de phase mais aussi dans le chapitre dédié à la discussion des résultats de notre modèle. En effet, nous avons rencontré plusieurs systèmes présentant certaines de ces particularités.

#### I.A.3.d. Condensation rétrograde et vaporisation rétrograde

En représentation isotherme ou isobare, lorsque le fuseau d'équilibre liquide – vapeur est détaché de l'un des axes représentatifs des corps purs, à une composition donnée, celui-ci peut ne présenter aucun point de bulle et deux points de rosée. Ce phénomène est appelé condensation rétrograde. Il implique qu'à la température ou à la pression considérée, le mélange ne peut pas être monophasique liquide. La condensation rétrograde est illustrée ci-dessous en diagramme isotherme et dans le plan ( $P, T$ ).

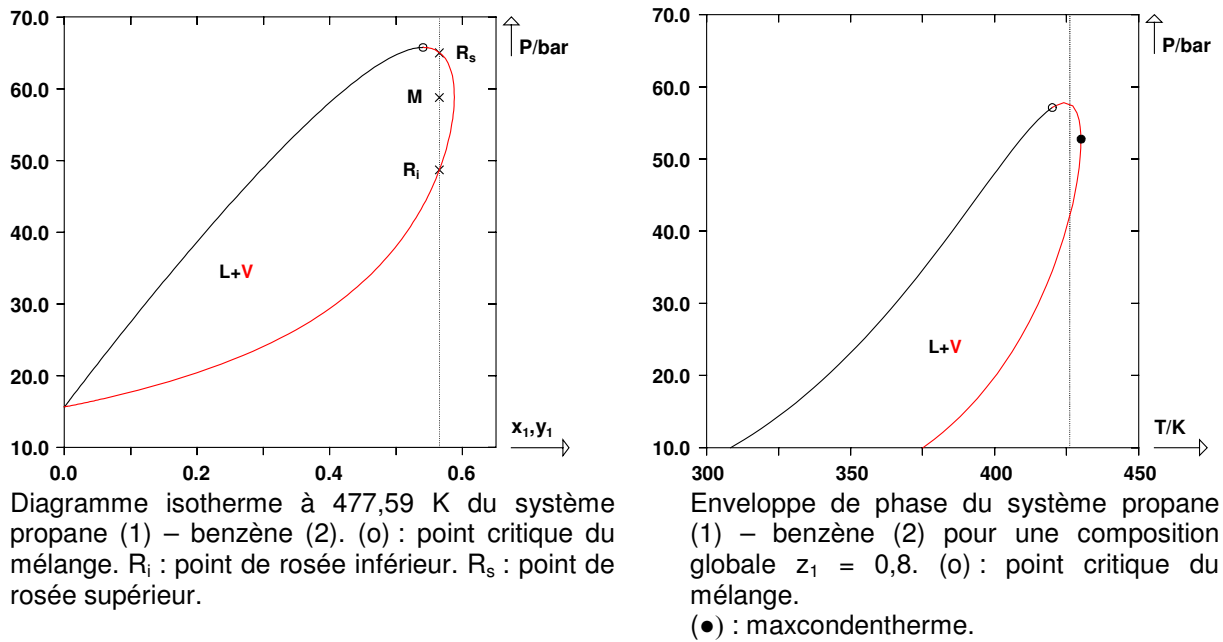


Figure I.3. Mise en évidence du phénomène de condensation rétrograde.

Considérons un mélange de composition globale  $z_1 = 0,565$  (verticale en pointillés noirs) sur le diagramme isotherme de la figure I.3. Cette composition est supérieure à la composition critique du mélange à 477,59 K. Lorsque l'on augmente la pression du mélange, celui-ci atteint un premier point de rosée ( $R_i$ ) appelé point de rosée inférieur, le système devient biphasé et, entre les points  $R_i$  et  $M$ , la proportion de liquide augmente. La proportion de phase liquide passe par un maximum au point  $M$  puis diminue (entre  $M$  et  $R_s$ ) pour s'annuler lorsqu'un second point de rosée ( $R_s$ ) est atteint. Une nouvelle hausse de la pression engendre un retour du système en zone monophasique. Le second point de rosée est appelé point de rosée supérieur. Ainsi, pour cette composition, il est impossible que le mélange soit monophasique liquide à la température considérée. La zone d'existence de ce phénomène est donc comprise entre le point critique et le maximum, en composition, de la courbe de rosée. Cette zone est plus ou moins étendue selon le mélange étudié.

La description faite ci-dessus est également valable pour une enveloppe de phase tracée dans le plan (P,T). Ainsi, l'enveloppe de la figure I.3. met en évidence l'existence d'un maximum en température de la courbe de rosée (maxcondentherme). La zone de condensation rétrograde se situe donc entre la température critique du mélange et la température du maxcondentherme car entre ces deux points le mélange possède deux points de rosée et aucun point de bulle. L'enveloppe de phase de la figure I.4., tracée dans le plan (P,T), met en évidence l'existence de deux zones de condensation rétrograde : une zone de condensation rétrograde isobare (Zone 1) et une zone de condensation rétrograde isotherme (Zone 2). Le diagramme de phase de ce système binaire présente un maximum en pression (maxcondenbar) assez éloigné du point critique. Entre la pression critique et la pression du maxcondenbar se situe une zone de condensation rétrograde puisque l'on coupe deux fois la courbe de rosée sans couper la courbe de bulle.

Si des systèmes binaires présentent de tels phénomènes, il en va de même pour les systèmes multiconstituants et parfois de manière beaucoup plus significative. Ainsi, certains gaz naturels ont une zone de condensation rétrograde qui s'étend sur plusieurs dizaines de degré et/ou de bars ! De tels mélanges sont

étudiés dans la partie relative à la modélisation des systèmes multiconstituants par le modèle PPR78.

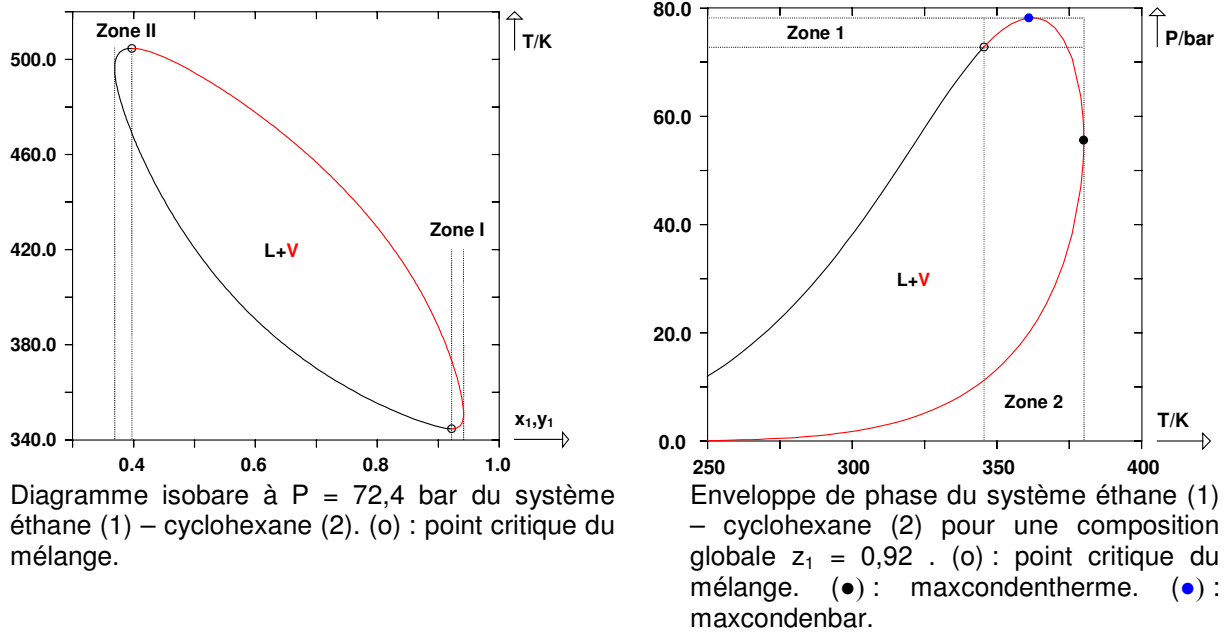


Figure I.4. Existence de condensation rétrograde mais aussi de vaporisation rétrograde.

En diagramme isobare, lorsque la pression du mélange est supérieure à la pression critique des deux corps purs, il n'est pas rare que le système présente à la fois une zone de condensation rétrograde (Zone I) et une zone de vaporisation rétrograde (Zone II). C'est le cas représenté en diagramme isobare figure I.4. Le fuseau présente deux points critiques, un point critique inférieur et un point critique supérieur. Une zone de condensation rétrograde existe à droite du point critique inférieur (Zone I) tandis que la zone de vaporisation rétrograde se situe à gauche du point critique supérieur (Zone II). Dans la zone de vaporisation rétrograde, le système ne présente aucun point de rosée et deux points de bulle. Le phénomène est tout à fait analogue à celui de la condensation rétrograde.

**Remarque** : dans l'ouvrage concernant la thermodynamique de O.A. Hougen et K.M. Watson [2], les phénomènes de condensation rétrograde et de vaporisation rétrograde sont brièvement abordés. Ceux-ci sont appelés, respectivement, condensation rétrograde de première espèce et condensation rétrograde de deuxième espèce. Nous n'utilisons pas ces dénominations car elles nous semblent peu claires. En effet, lorsqu'une phase gazeuse est refroidie jusqu'à une température inférieure à sa température de rosée, il s'agit d'une condensation. Lorsqu'une phase liquide est chauffée jusqu'à une température supérieure à sa température de bulle, il s'agit d'une vaporisation et non d'une « condensation de deuxième espèce. »

### I.A.3.e. Azéotropie

Les diagrammes isothermes et isobares présentés jusqu'ici montrent une évolution monotone de la température de bulle (ou de rosée) à pression constante et de la pression de bulle (ou de rosée) à température constante en fonction de la composition du mélange. Il peut en être autrement. En effet, les courbes de bulle et de rosée de certains systèmes binaires présentent un extremum commun. On parle alors d'azéotropie pour ces systèmes.

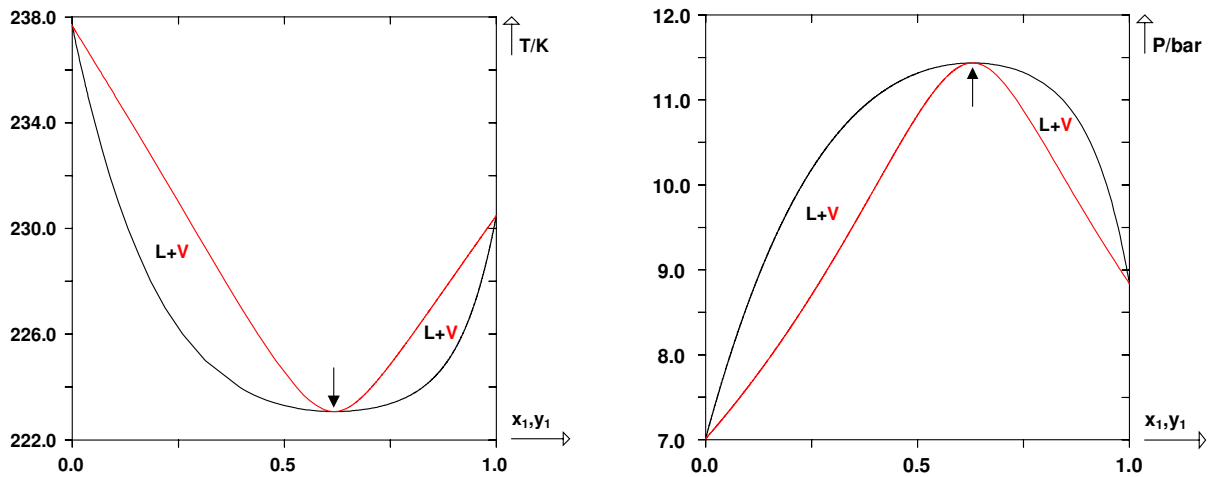


Diagramme isobare à  $P = 9,0$  bar et diagramme isotherme à  $T = 230,0$  K.  
La flèche indique la position de l'azéotrope calculé.

Figure I.5. Exemple de système binaire azéotropique :  $\text{CO}_2$  (1) – éthane (2).

La position de l'azéotrope en diagramme isobare et isotherme est indiquée par une flèche sur la figure I.5. En ce point, la composition du mélange est égale à la composition azéotropique, la phase liquide et la phase vapeur ont la même composition. En représentation isobare, la température de bulle et la température de rosée sont identiques tandis qu'en représentation isotherme, la pression de bulle et de rosée sont identiques. Le phénomène d'azéotropie est fréquent pour des mélanges dont les constituants ont des volatilités voisines ainsi que pour des mélanges présentant de fortes déviations à l'idéalité. En isotherme, l'extremum des pressions de bulle et de rosée est le plus souvent un maximum (cas de la figure I.5.), on parle d'azéotrope à maximum ou d'azéotrope positif. Ce cas correspond à des déviations positives à l'idéalité ( $g^E > 0$ ). Plus rarement, pour des systèmes présentant des déviations négatives à l'idéalité, l'extremum est un minimum des pressions de bulle et de rosée, on parle alors d'azéotrope à minimum ou d'azéotrope négatif.

Le domaine d'existence d'un azéotrope dépend du système binaire considéré. Certains systèmes présentent un azéotrope quelle que soit la température et la pression. C'est le cas du système  $\text{CO}_2$  – éthane. La gamme d'existence de l'azéotrope est la même que la gamme d'existence de l'équilibre liquide – vapeur. L'azéotrope perdure donc jusqu'à ce qu'il devienne critique. On parle dans ce cas d'azéotropie absolue ou encore d'azéotropie permanente.

Mais le cas le plus répandu est celui d'une azéotropie limitée. On parle de limite inférieure d'azéotropie lorsque l'azéotrope n'existe qu'à partir d'une certaine température et d'une certaine pression du mélange. De la même manière, on parle de limite supérieure d'azéotropie lorsque l'azéotrope disparaît à haute température et haute pression. Enfin, certains systèmes présentent une limite inférieure et supérieure d'azéotropie. L'azéotrope n'existe dans ce cas que pour des températures et des pressions modérées.

**Remarque** : un système binaire présentant un point de Bancroft, c'est-à-dire une température pour laquelle la pression de vapeur saturante des deux corps purs est identique, présentera nécessairement un azéotrope à cette température.

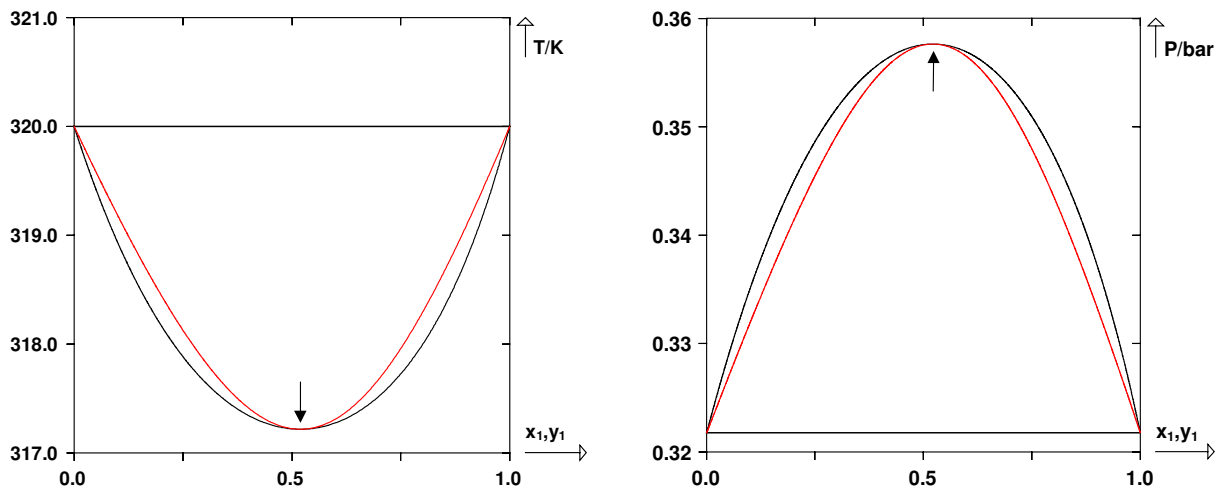


Diagramme isobare à  $P \approx 0,3218$  bar et diagramme isotherme à  $T = 320,0$  K.  
La flèche indique la position de l'azéotrope calculé.

Figure I.6. Diagramme isobare et isotherme au point de Bancroft du système benzène (1) – cyclohexane (2).

Les deux diagrammes de la figure I.6. sont réalisés à la pression et à la température du point de Bancroft du système. En diagramme isobare, les deux corps purs ont donc la même température d'ébullition tandis qu'en diagramme isotherme, ils ont la même pression de vapeur saturante. Les courbes de bulle et de rosée présentent donc obligatoirement un extremum. En effet, si elles ne présentaient pas d'extremum, elles seraient horizontales et confondues sur toute la gamme de compositions (horizontales noires de la figure I.6.). Les pressions de bulle et de rosée seraient constantes quelle que soit la composition du mélange, les températures de bulle et de rosée seraient également constantes et le mélange se comporterait comme un corps pur, ce qui est rigoureusement impossible. L'existence d'un point de Bancroft est donc une condition suffisante pour l'apparition d'un azéotrope.

## I.B. Equations d'état cubiques et règles de mélange

Les équations d'état jouent un rôle central dans le dimensionnement et l'optimisation des procédés chimiques et pétrochimiques. Chaque année, plusieurs centaines de publications scientifiques traitent spécifiquement des équations d'état ou utilisent l'une ou l'autre des nombreuses équations existantes. Une équation d'état exprime la condition d'équilibre d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, la composition, et le volume du système considéré.

La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct !

La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin [3,4] en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs. Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.

Cette partie sera donc uniquement consacrée aux équations d'état issues de la théorie de Van der Waals, dites équations d'état cubiques. Sans viser l'exhaustivité, étant entendu qu'il existe plusieurs centaines d'équations d'état dérivant quasiment toutes de celle de Van der Waals, nous décrirons les prolongements les plus représentatifs de l'équation de Van der Waals. L'application d'une équation d'état cubique à un mélange nécessite l'utilisation de règles de mélange dont les principales seront également détaillées dans cette partie.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

### I.B.1. La théorie de Van der Waals

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$Pv = RT \quad (I-10)$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits et v représente le volume molaire du gaz. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée *De la continuité des états liquides et gazeux* [5]. Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (I-11)$$

Pour un corps pur donné, les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I-12)$$

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

Cette équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur  $i$  : la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre  $b$  (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre  $a$ . Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression données, elle est du troisième degré en volume. Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Ainsi, les pressions de vapeur saturante des corps purs sont généralement mal estimées et le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyés sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals, définie par les relations (I-11) et (I-12), a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation « équations d'état cubiques. » La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.

## I.B.2. Soave–Redlich–Kwong et Peng–Robinson

### I.B.2.a. L'équation d'état de Redlich et Kwong (1949)

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état [6] comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ) du corps pur  $i$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :



$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (I-13)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I-14)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \quad ; \quad \Omega_b \approx 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

Cette équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multiconstituants ne sont pas toujours satisfaisants.

### I.B.2.b. La modification de Soave (1972)

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction  $a(T)$  [7]. Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction  $a(T)$  tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante de la fonction  $a(T)$  :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r,i}}) \right]^2 \quad (I-15)$$

$$\Omega_a \approx 0,42748 \text{ (inchangé)} \quad \text{et} \quad m_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2$$

Le paramètre  $m$ , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique ( $\omega_i$ ) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre ( $\omega_i$ ) aux deux premiers ( $T_{c,i}$  et  $P_{c,i}$ ) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ( $T_{c,i}$  ;  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$ ) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé). Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK), définie par les relations I-13 à I-15, est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

**I.B.2.c. L'équation d'état de Peng et Robinson (1976)**

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état [8]. Nous désignons cette équation par l'abréviation PR76. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction  $a(T)$  est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (I-16)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r,i}}) \right]^2 \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I-17)$$

$$\Omega_a = 0,457235529 \quad \text{et} \quad \Omega_b = 0,0777960739$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (I-18)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

**I.B.2.d. L'extension de 1978**

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson [9]. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression I-18 concernant le calcul du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression I-18 devient donc :

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i &= 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i &= 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3 \end{aligned} \quad (I-19)$$

Les expressions I-16, I-17 et I-19 définissent l'équation PR78. Au même titre que l'équation SRK, l'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multiconstituants complexes [10]. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PRO/II, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de

PR78. L'équation d'état PR78 est l'équation que nous avons choisie pour réaliser ce travail de thèse. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur ( $T_c$  et  $P_c$ ) et de son facteur acentrique ( $\omega$ ).

**Remarque** : les trois équations d'état détaillées ci-dessus (Van der Waals, SRK et PR78) ont une écriture généralisée dont la forme est :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{(v - r_1 b_i)(v - r_2 b_i)} \quad (I-20)$$

Selon la valeur des paramètres  $r_1$  et  $r_2$ , l'équation I-20 représente l'une des trois équations d'état :

Pour  $r_1 = r_2 = 0$ , on obtient l'équation de Van der Waals.

Pour  $r_1 = 0$  et  $r_2 = -1$ , on retrouve l'équation SRK.

Pour  $r_1 = -1 + \sqrt{2}$  et  $r_2 = -1 - \sqrt{2}$ , on obtient cette fois l'équation PR78.

Après les travaux de Soave et de Peng et Robinson, le développement des équations d'état cubiques a suivi trois grandes voies.

La première consiste à modifier à nouveau la fonction  $a(T)$  du terme d'attraction des équations SRK et PR78, notamment pour une meilleure représentation des composés polaires. Les nombreux travaux issus de cette voie ne sont pas détaillés ici.

La deuxième grande voie consiste à modifier le dénominateur du terme d'attraction de l'équation d'état. Il s'agit en fait d'ajouter aux termes  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état un troisième terme  $c_i$  et donc de complexifier le terme d'attraction. Durant les 25 dernières années, de nombreuses équations de ce type ont été proposées. On peut citer, à titre d'exemple, l'équation de Patel et Teja, généralisée par Valderrama [11] et connue sous le nom d'équation PTV dans laquelle  $c_i$  est une fonction du facteur de compressibilité critique du corps pur considéré.

La troisième voie, qui est détaillée ci-dessous, part du constat que les volumes molaires calculés sont toujours plus grands que les valeurs expérimentales et que, pour un composé donné et une équation d'état, l'erreur commise est plus ou moins constante en fonction de la température. D'où l'idée de mettre au point une équation cubique corrigée.

### I.B.2.e. L'équation cubique générale corrigée

Péneloux et al. développèrent l'idée de corriger les équations d'état cubiques en leur faisant subir une translation parallèle à l'axe des volumes [12], permettant ainsi une amélioration de la prédiction des volumes sans modifier les conditions d'équilibre liquide – vapeur (ELV). La méthode consiste à utiliser un volume translaté  $\tilde{v} = v + c$  également appelé pseudo volume où  $c$  est un facteur de correction volumique dépendant du constituant étudié. Cette approche conduit à l'écriture de l'équation d'état cubique générale corrigée :

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \tilde{b}_i} - \frac{a_i(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + \gamma \tilde{b}_i)} \quad (I-21)$$

Avec  $\tilde{v} = v + c = v + \theta \frac{RT_c}{P_c}$  où  $\theta$  est une fonction du paramètre  $\gamma$  caractéristique de l'équation d'état et du facteur de compressibilité de Rackett du corps pur étudié. La fonction  $a_i(T)$  est du type Soave tandis que  $\tilde{b}_i = \tilde{\Omega}_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$  où  $\tilde{\Omega}_b$  dépend du paramètre  $\gamma$  et se calcule après application des spécifications critiques.

Cette méthode de translation de volume est donc recommandée dans le calcul des propriétés volumiques des mélanges d'hydrocarbures. D'autres travaux ont été réalisés sur le concept des équations translatées pour la modélisation de phases solides ou de mélanges dont l'un des constituants est supercritique.

### I.B.3. Règles de mélange

L'application de l'une ou l'autre des équations d'état cubiques précédemment décrites à un mélange nécessite l'utilisation de règles de mélange.

#### I.B.3.a. Les règles de mélange classiques

Elles furent jusqu'à un passé récent les règles les plus largement utilisées. Ces règles de mélange sont souvent appelées règles de mélange de type Van der Waals ou règles de mélange quadratiques. Dans le cadre de cette étude, nous utilisons exclusivement ces règles de mélange.

Si l'on considère un mélange à C constituants, ces règles s'écrivent de la façon suivante :

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad ; \quad b = \sum_{i=1}^C z_i b_i \quad (I-22)$$

Avec  $z_k$  la fraction molaire du constituant  $k$  dans le mélange. Si, par exemple, on retient l'utilisation de l'équation d'état de Peng et Robinson, les paramètres  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des expressions I-17.  $k_{ij}$  est le paramètre d'interaction binaire caractérisant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$  du mélange. Lorsque  $i = j$  ;  $k_{ij} = 0$  et  $k_{ij} = k_{ji}$ . L'importance de ce paramètre est discutée dans la partie suivante de ce chapitre et les différentes méthodes pour son estimation y sont également détaillées. Il est à noter que ces règles de mélange sont également parfois appelées règles aléatoires du fait de l'indépendance du paramètre d'interaction binaire par rapport à la composition du mélange.

Si la combinaison d'une équation d'état cubique et des règles de mélange classiques permet une représentation correcte des mélanges apolaires ou faiblement polaires, il n'en va pas de même pour les mélanges polaires ou fortement dissymétriques. De manière à lever, au moins partiellement, cette limitation, il fut proposé d'appliquer au covolume  $b$  une règle de mélange quadratique analogue à celle en usage pour le terme d'attraction  $a$ . Il s'agit en fait de l'introduction d'un second paramètre d'interaction. Mais cette voie n'est que peu employée car la présence de deux paramètres ajustables entraîne l'existence de plusieurs couples de solutions et donc une intercorrélacion des deux paramètres.

### I.B.3.b. Règles de mélange non aléatoires

On regroupe sous ce terme les règles de mélange développées dans le but de représenter les mélanges polaires et/ou asymétriques en introduisant une dépendance du (ou des) paramètre(s) d'interaction par rapport à la composition du mélange. Plusieurs auteurs ont proposé des règles de mélange similaires reposant sur une variation du paramètre d'interaction avec la composition.

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C z_i z_j \sqrt{a_i a_j} \left[ 1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) z_i \right] \quad \text{avec } k_{ij} \neq k_{ji} \quad (I-23)$$

Signalons que ces modifications rendent ces règles de mélange non quadratiques mais elles présentent l'avantage d'être flexibles et capables de représenter le comportement de mélanges multiconstituants contenant des molécules telles que l'eau, l'acétone ou le méthanol.

S'il existe un grand nombre d'équations d'état, il n'est pas faux de dire que les règles de mélanges proposées sont également très abondantes. Ainsi, plusieurs auteurs ont également proposé, pour des mélanges fortement non idéaux, des règles de mélange dépendant de la densité, elles aussi basées sur le concept de composition locale.

Les règles de mélange décrites ci-dessus sont bien adaptées à la méthode homogène (méthode  $\varphi - \varphi$  détaillée précédemment). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, le domaine d'application des équations d'état cubiques combinées aux règles de mélange classiques se limite aux systèmes apolaires ou faiblement polaires. C'est pourquoi ces 25 dernières années ont vu le développement d'une nouvelle approche, appelée approche combinée, qui consiste à intégrer dans les règles de mélange des équations d'état les modèles d'énergie de Gibbs d'excès ( $g^E$ ). Cette approche a donc conduit à l'apparition de nouvelles règles de mélange.

### I.B.3.c. Equation d'état / modèle d'énergie de Gibbs d'excès

La méthode hétérogène, consistant à décrire la phase liquide par les coefficients d'activité (modèle de coefficient d'activité en phase liquide) et la phase vapeur par les coefficients de fugacité (au moyen d'une équation d'état) semble être la méthode la plus adaptée aux mélanges polaires. Mais cette méthode n'est bien sûr valable que lorsque les constituants du mélange sont sous-critiques.

D'où l'idée de combiner les équations d'état aux modèles de  $g^E$  par le biais d'une nouvelle classe de règles de mélange. Le but étant de réunir, si possible, les qualités des deux méthodes, hétérogène ( $\gamma - \varphi$ ) et homogène ( $\varphi - \varphi$ ) : description satisfaisante des systèmes polaires, possibilité de calculer les ELV mais aussi les autres propriétés du mélange (densités, enthalpies, capacités calorifiques...) et application possible à haute pression et haute température, c'est-à-dire lorsqu'un (ou plusieurs) constituant(s) du mélange est supercritique. Les modèles issus de cette approche sont souvent désignés sous l'appellation "modèles Equation d'état /  $g^E$ ".

Cette approche combinée est relativement moderne, elle nécessite l'utilisation de règles de mélanges particulières liants les paramètres de mélange à l'énergie de Gibbs d'excès. Ici encore, c'est la profusion qui domine, tant au niveau des modèles de coefficient d'activité que des règles de mélange utilisables.

Certains modèles permettant l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide sont semi-prédictifs (modèle de Van Laar, modèle NRTL, modèle de Wilson), d'autres sont prédictifs (par contributions de groupes) tels UNIFAC ou ASOG. On peut notamment citer les travaux de Gmehling et al. [13] concernant le développement du modèle PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*). Ce modèle prédictif utilise l'équation d'état SRK (expression I-13) modifiée au niveau de la dépendance par rapport à la température de la fonction  $a(T)$  et la méthode de contributions de groupes UNIFAC. Le modèle PSRK utilise la règle de mélange MHV1 (*Modified Huron-Vidal First order*) qui établit le lien entre les paramètres de mélange  $a$  et  $b$  de l'équation d'état cubique et le modèle de  $g^E$  UNIFAC.

Depuis le début des années 1990, ce modèle connaît un véritable succès dans la prédiction des équilibres entre phases notamment de mélanges comprenant des constituants polaires. Il est présent dans la plupart des logiciels de simulation et est très largement utilisé. Il a fait l'objet de nombreuses révisions et modifications et utilise différentes règles de mélange en fonction du système à traiter. Il faut toutefois noter que les résultats issus de ce modèle se dégradent nettement lorsque que le mélange est fortement dissymétrique.

## I.C. Le paramètre d'interaction binaire

Nous nous intéressons dans ce chapitre au coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) présent dans les règles de mélange classiques (expression I-22). Celui-ci constitue en effet le cœur de ce travail et il nous paraît important de réaliser un historique de son utilisation et des stratégies permettant son estimation. Le terme de paramètre d'interaction binaire pour désigner le coefficient  $k_{ij}$  reflète sans aucun doute l'existence de phénomènes physiques, au sein du mélange, négligés par l'équation d'état et par les règles de mélange et dont ce coefficient est sensé tenir compte. Mais il serait plus honnête de l'appeler paramètre d'ajustement, tant son existence même traduit notre manque de connaissance des phénomènes régissant les mélanges. En fait, le rôle réel du paramètre d'interaction binaire est de compenser, autant que faire se peut, les simplifications liées aux règles de mélange et les imperfections de l'approche par équation d'état. Le paramètre d'interaction binaire doit donc être considéré comme un terme d'ajustement plutôt que comme un paramètre physique rigoureux.  $k_{ij}$  est un paramètre souvent calculé de manière empirique, généralement proche de zéro et qui doit, en tout état de cause rester strictement inférieur à l'unité. En effet, une valeur de  $k_{ij}$  supérieure à l'unité conduirait le terme d'attraction intermoléculaire (a) à devenir un terme de répulsion.

Même si, pour des mélanges d'alcanes par exemple, la valeur optimale du coefficient d'interaction binaire est souvent proche de zéro, celui-ci a une importance significative sur la forme des diagrammes de phase calculés. Quant à des mélanges plus dissymétriques, tels les mélanges  $\text{CO}_2$  – hydrocarbures, une valeur nulle du paramètre d'interaction binaire ne peut convenir à une représentation correcte des diagrammes de phase.

La pratique courante consiste, pour un système binaire donné, à déterminer le  $k_{ij}$  optimal en l'ajustant de manière à représenter au mieux des données expérimentales d'équilibres liquide – vapeur disponibles pour ce mélange. Cela est généralement réalisé par une technique essai-erreur en minimisant les écarts entre des points expérimentaux et les points calculés. Cette pratique empirique, si elle conduit au meilleur résultat pour un système binaire donné à une température donnée, entraîne également la disparition du caractère prédictif de l'équation d'état. De plus, des données expérimentales ne sont pas toujours disponibles pour le système binaire en question. Ces constatations ont amené de nombreux auteurs à proposer des corrélations empiriques ou semi-empiriques pour l'estimation du paramètre d'interaction binaire de manière à rendre, au moins partiellement, à l'équation d'état son caractère prédictif. Certaines de ces corrélations ne s'appliquent qu'à des mélanges spécifiques, d'autres sont plus générales mais requièrent souvent des propriétés supplémentaires que celles requises par l'équation d'état elle-même.

### I.C.1. Corrélations applicables à des mélanges spécifiques

Sans lister toutes les corrélations existantes relatives à des mélanges particuliers, nous aborderons les principales en précisant leur domaine d'application, même si elles n'ont pas été spécifiquement développées pour l'équation d'état PR78 et des règles de mélange classiques.

### I.C.1.a. Mélanges d'hydrocarbures

La corrélation proposée par Chueh et Prausnitz [14] fut certainement l'une des premières à présenter une solide base théorique. Suivant la théorie de London, les auteurs proposèrent une corrélation applicable aux mélanges de paraffines qui requière la connaissance du volume critique des deux corps purs  $i$  et  $j$ .

$$k_{ij} = 1 - \left[ \frac{\sqrt{V_{c,i}^{1/3} V_{c,j}^{1/3}}}{0,5(V_{c,i}^{1/3} + V_{c,j}^{1/3})} \right]^n \quad (I-24)$$

En 1990, Stryjek [15] proposa une corrélation permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire de l'équation d'état SRK modifiée. Celle-ci est applicable aux mélanges d'alcane linéaires et est dépendante de la température du mélange. L'auteur a souligné le fait que même si la dépendance à la température du coefficient d'interaction est modérée, l'utilisation d'un  $k_{ij}$  dépendant de la température permet d'améliorer significativement la modélisation de tels mélanges. La corrélation proposée est de la forme :

$$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^T (T - 273,15) \quad (I-25)$$

$k_{ij}^0$  et  $k_{ij}^T$  étant des paramètres constants (pour un binaire donné) issus de l'ajustement sur des données expérimentales. Même si cette corrélation est purement empirique, elle confère un caractère prédictif au calcul puisqu'elle peut être utilisée à des températures pour lesquelles des données expérimentales n'existent pas.

En 1992, Gao et al. [16] ont utilisé l'équation d'état PR78 avec des règles de mélange classiques pour représenter des mélanges d'hydrocarbures légers : alcènes légers, alcanes légers (jusqu'au décane), benzène, toluène et cyclohexane. Ils proposèrent une corrélation du coefficient d'interaction binaire dépendant de la température critique et du facteur de compressibilité critique des deux corps purs. La démarche théorique adoptée est dans la continuité de celle de Chueh et Prausnitz précédemment évoquée.

$$1 - k_{ij} = \left[ \frac{2(T_{c,i} T_{c,j})^{0,5}}{T_{c,i} + T_{c,j}} \right]^{Z_{cij}} \quad \text{avec} \quad Z_{cij} = \frac{Z_{c,i} + Z_{c,j}}{2} \quad (I-26)$$

Moins empirique que la corrélation précédente, elle nécessite la connaissance du facteur de compressibilité critique des corps purs ( $Z_c$ ) donc du volume critique ( $V_c$ ) des corps purs qui n'est malheureusement pas une donnée précisément connue, notamment pour les alcanes lourds. La dépendance du  $k_{ij}$  par rapport à la température est ici négligée.

Kordas et al. proposèrent également des expressions générales du coefficient d'interaction pour des mélanges méthane – hydrocarbure [17]. Ces expressions sont valables pour l'équation PR78 et pour une équation PR78 modifiée par ces mêmes



auteurs. Ils proposèrent deux expressions du  $k_{ij}$ , la première à utiliser pour des alcanes (linéaires ou ramifiés) dont le nombre d'atomes de carbone (NC) est inférieur ou égal à 20 et la seconde pour des alcanes lourds (NC > 20).

$$\begin{aligned} k_{ij} &= -0,13409\omega + 2,28543\omega^2 - 7,61455\omega^3 + 10,46565\omega^4 - 5,2351\omega^5 \\ k_{ij} &= -0,04633 - 0,04367\ln\omega \quad \text{pour NC} > 20 \end{aligned} \quad (I-27)$$

Le paramètre d'interaction binaire dépend du facteur acentrique du corps pur en mélange avec le méthane et est à nouveau indépendant de la température. Notons que les auteurs ont échoué à généraliser ces expressions aux molécules aromatiques. Ils proposèrent donc simplement des valeurs numériques du coefficient d'interaction à utiliser pour les binaires méthane – composé aromatique.

### I.C.1.b. Mélanges contenant du dioxyde de carbone

Etant entendu qu'un coefficient d'interaction nul est inapproprié à la représentation correcte des équilibres liquide – vapeur de la plupart des systèmes contenant du CO<sub>2</sub>, plusieurs auteurs se sont attachés à l'élaboration de méthodes d'estimation de ce coefficient. Pour des mélanges CO<sub>2</sub> – paraffine, Graboski et al. établirent une corrélation du coefficient d'interaction binaire dépendant des paramètres de solubilité [18] applicable à une équation d'état SRK modifiée.

Les travaux de Kato et al. ont ensuite mis en évidence l'influence de la température sur le paramètre d'interaction binaire. Ils obtinrent une corrélation prenant en compte le facteur acentrique de l'alcane en mélange avec le CO<sub>2</sub> et la température du mélange [19]. Elle permet donc dans une certaine mesure l'extrapolation à des mélanges non étudiés expérimentalement et/ou à des températures pour lesquelles les mesures n'existent pas.

$$k_{ij} = a(T - b)^2 + c \quad (I-28)$$

Les coefficients a, b et c ne dépendent que du facteur acentrique de l'alcane et sont donc constants pour un binaire CO<sub>2</sub> – alcane donné. L'expression I-28, proposée par Kato et al. fut établie pour l'équation d'état PR78.

Moysan et al. [20] ont adopté une démarche similaire en utilisant l'équation SRK et proposèrent une corrélation similaire à celle de Kato, applicable aux mélanges CO<sub>2</sub> – hydrocarbure (paraffines, naphènes, aromatiques). Elle est également fonction du facteur acentrique du second constituant et est corrigée par un terme additionnel dépendant de la température du mélange.

Toujours concernant les systèmes CO<sub>2</sub> (i) – n-alcane (j), Kordas et al. utilisèrent l'équation PR78 combinée à une corrélation du  $k_{ij}$  mettant en jeu la température réduite du CO<sub>2</sub> et à nouveau le facteur acentrique de l'alcane [21].

$$k_{ij} = a(\omega_j) + b(\omega_j) \times T_{r,i} + c(\omega_j) \times T_{r,i}^3 \quad (I-29)$$

Avec  $a(\omega_j)$ ,  $b(\omega_j)$  et  $c(\omega_j)$  des coefficients dépendant du facteur acentrique de l'alcane considéré. Les auteurs ont signalé que l'utilisation de cette corrélation se

limite aux alcanes linéaires. Pour d'autres hydrocarbures (alcanes ramifiés, aromatiques et naphènes), ils recommandèrent de remplacer, dans la corrélation, le facteur acentrique du corps pur par un facteur acentrique « effectif » calculé à partir de sa masse molaire et de sa densité à 15°C.

On peut enfin citer les travaux de Bartle et al. [22] concernant plusieurs systèmes contenant du CO<sub>2</sub> et utilisant l'équation PR78 et ceux de Coutinho et al. [23] relatifs à l'équation SRK avec des règles de mélange à deux paramètres d'interaction.

### I.C.1.c. Mélanges contenant N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S

En 1990, Valderrama et al. [24] proposèrent une corrélation essentiellement applicable aux mélanges N<sub>2</sub> (i) – alcane léger (j) dont la forme est relativement semblable à l'expression I-29 de Kordas et al.

$$k_{ij} = A(\omega_j) + \frac{B(\omega_j)}{T_{r,j}} \quad (I-30)$$

Les coefficients A et B dépendent du facteur acentrique du corps pur j et les auteurs ont présenté les expressions à utiliser pour calculer A et B pour cinq équations d'état. Les mêmes auteurs proposèrent des corrélations similaires pour des mélanges contenant du CO<sub>2</sub> ou de l'H<sub>2</sub>S.

Des travaux équivalents, réalisés par Avlonitis et al. et limités à l'équation PR78, conduisirent à nouveau à une corrélation dépendant de la température du mélange et du facteur acentrique [25].

$$k_{ij} = Q(\omega_j) - \frac{T_{r,i}^2 + A(\omega_j)}{T_{r,i}^3 + C(\omega_j)} \quad (I-31)$$

Les auteurs conseillèrent l'utilisation de la corrélation pour les systèmes N<sub>2</sub> – hydrocarbure en précisant que la prédiction de certains binaires est relativement mauvaise (propylcyclohexane, tétraline) et ont recommandé dans ce cas des valeurs numériques du coefficient d'interaction binaire.

Plus récemment, Valderrama et al. [26] ont adapté la corrélation I-30 aux mélanges H<sub>2</sub>S – hydrocarbure en utilisant l'équation de Patel et Teja modifiée par Valderrama.

### I.C.2. Corrélations plus générales

Nous abordons ici les corrélations dont la forme est applicable à plusieurs types de mélanges, même si les constantes liées à ces corrélations sont empiriques et dépendantes du système étudié.

Graboski et al. [18] traitèrent les mélanges contenant un gaz permanent (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) et un hydrocarbure en utilisant une corrélation reposant sur la différence de paramètre de solubilité ( $\delta$ ) des deux constituants. Ils obtinrent une corrélation, en utilisant l'équation d'état SRK, dont la forme est :

$$k_{ij} = A + B|\delta_i - \delta_j| + C|\delta_i - \delta_j|^2 \quad (I-32)$$

Les coefficients A, B et C dépendent du gaz permanent présent dans le système.  $\delta_i$  est le paramètre de solubilité de l'hydrocarbure et  $\delta_j$  celui du gaz permanent. La température du mélange est négligée mais cette corrélation présente l'avantage d'être applicable à un nombre beaucoup moins restreint de mélanges que les corrélations précédentes. Le prix à payer est l'utilisation de paramètres supplémentaires et non nécessaires à la résolution de l'équation d'état elle-même.

Moysan et al. proposèrent quant à eux une corrélation définie pour l'équation SRK et relative à des mélanges gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  ou  $CO$ ) – hydrocarbure [20].

$$k_{ij} = 1 - \frac{A - B(T_{r,i} - 1) + C}{1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r,i}})} \quad (I-33)$$

A et B sont des coefficients constants dépendants du gaz (i) présent dans le mélange tandis que le coefficient C dépend du système binaire.  $T_{r,i}$  est la température réduite du gaz tandis que  $m_i$  est calculé par l'expression définie par Soave (expression I-15).

Signalons enfin la corrélation qui fut proposée par Nishiumi et al. en 1988 [27]. Cette corrélation est l'une des plus générales puisqu'elle permet d'estimer le paramètre d'interaction binaire de l'équation PR78 pour n'importe quel mélange contenant des paraffines, des naphthènes, des aromatiques, des alcènes et les trois principaux gaz permanents ( $CO_2$ ,  $N_2$  et  $H_2S$ ).

$$1 - k_{ij} = C + D \frac{V_{c,i}}{V_{c,j}} + E \left( \frac{V_{c,i}}{V_{c,j}} \right)^2 \quad (I-34)$$

Avec

$$\begin{cases} C = c_1 + c_2 |\omega_i - \omega_j| \\ D = d_1 + d_2 |\omega_i - \omega_j| \end{cases}$$

Les constantes  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  et E diffèrent selon le type de système binaire rencontré. Une fois encore, l'aspect positif de cette corrélation (application possible à de nombreux mélanges) s'accompagne d'aspects négatifs comme la nécessité de connaître le volume molaire critique des constituants.

De cette étude, on peut conclure que le nombre de corrélations utilisables pour estimer le paramètre d'interaction binaire est très élevé. L'établissement de ces corrélations fut un progrès significatif dans le processus de calcul des équilibres liquide – vapeur par rapport à la méthode d'ajustement traditionnelle système par système et subordonnée à l'existence de données expérimentales. Cependant, ces corrélations présentent plusieurs limitations. Toutes les corrélations, même les plus générales, ne s'appliquent qu'à certains types de mélanges et certaines exigent la connaissance de paramètres qui peuvent être difficilement accessibles (densité ou volume molaire critique). L'influence de la température sur le paramètre d'interaction

binaire n'est pas toujours prise en compte par les corrélations. Enfin, les nombreuses constantes intervenant dans les corrélations ont été, majoritairement, ajustées de manière empirique sur des données expérimentales d'équilibres liquide – vapeur. Les possibilités d'extrapolation liées à ces corrélations sont donc relativement faibles.

Il s'agit donc maintenant de réfléchir à de nouvelles possibilités d'estimation du paramètre d'interaction binaire évitant le plus possible les écueils précédemment cités. Dans ce mémoire, nous mettons en avant la possibilité de calculer le  $k_{ij}$  de l'équation d'état PR78 par une méthode de contributions de groupes faisant intervenir la température du mélange dont les bases théoriques sont détaillées dans le chapitre suivant.

## I.D. Les méthodes de contributions de groupes

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.

### I.D.1. Application aux corps purs

Les méthodes de contributions de groupes ont pour but l'estimation de certaines propriétés des corps purs telles que la température critique, la pression critique, le facteur acentrique ou encore le volume molaire critique. En effet, ces données sont essentielles en vue de l'utilisation de modèles tels que la loi des états correspondants ou les équations d'état. Des données expérimentales n'étant pas toujours disponibles, il est nécessaire de pouvoir estimer ces propriétés pour de nombreux composés. Les premières méthodes d'estimation sont nées, voici une cinquantaine d'années, de la constatation que les propriétés des corps purs d'une série homologue (n-alcanes par exemple) évoluent de manière régulière avec la longueur de la chaîne. Cela conduisit à fractionner la valeur de cette propriété et à attribuer les fractions aux groupes du corps pur considéré.

D'une manière générale, la contribution d'un groupe (à une propriété spécifique) est obtenue par un ajustement des données expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mesures expérimentales faites sur les molécules contenant le groupe en question. La construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes. Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité. Les méthodes récentes présentent souvent plusieurs niveaux de contributions. Ces corrections, pour importantes qu'elles soient, entraînent une complexification de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus cette méthode est fiable. Mais la multiplication des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de

l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

Signalons que les méthodes de contributions de groupes s'appliquent généralement mal aux premiers membres des séries homologues (méthane et éthane pour la série des alcanes par exemple). Cependant, les propriétés de ces corps purs sont généralement bien connues expérimentalement.

Il existe un grand nombre de méthodes de contributions de groupes permettant l'estimation des propriétés critiques des corps purs. Il est très difficile d'établir des recommandations d'utilisation car nombre de ces méthodes peuvent donner des résultats très intéressants pour une classe de composés tandis que des résultats beaucoup moins fiables seront obtenus pour d'autres familles de composés. Certaines méthodes sont recommandées pour la prédiction de l'une des propriétés mais déconseillées pour les autres propriétés. Dans le cadre de cette étude, lorsque nous traitons un mélange dans lequel les propriétés critiques de l'un des constituants n'ont pas été mesurées expérimentalement, nous avons principalement recours à la méthode développée par Constantinou et Gani [28,29] ou encore à celle d'Avallée et al. [30].

S'il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans l'industrie chimique et pétrochimique, le nombre de mélanges possibles est évidemment encore plus élevé. D'où l'idée d'appliquer le raisonnement précédemment décrit pour les corps purs aux mélanges.

### I.D.2. Application aux mélanges

Le mélange n'est donc plus tout à fait considéré comme un mélange de produits mais plutôt comme un mélange de groupes fonctionnels. Des centaines de milliers de systèmes multiconstituants peuvent être constitués de « seulement » une cinquantaine de groupes fonctionnels. Le but de cette approche est à nouveau de faciliter l'estimation de certaines propriétés des mélanges en l'absence de données expérimentales. On postule que les interactions moléculaires sont les résultantes d'interactions existant entre les groupements présents au sein du mélange. La plupart des méthodes de contributions de groupes applicables aux mélanges ont pour but la prédiction de diverses grandeurs d'excès et particulièrement de l'énergie de Gibbs d'excès et donc des coefficients d'activité.

Les deux principales méthodes, ASOG et UNIFAC, ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal [31]. Ces hypothèses postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant  $i$  dans un mélange est égale à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes.

En ce qui concerne la méthode ASOG (*Analytical Solution Of Groups*), la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory-Huggins tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson. Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la

température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur. Un nombre important de ces paramètres ont été reportés par Derr et Deal [32], Kojima et Tochigi [33] et Tochigi et al. [34].

Quant à la méthode UNIFAC (*Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients*), proposé en 1975 par Fredenslund et al. [35,36], elle suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression du terme combinatoire et du terme résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de la méthode ASOG. UNIFAC est certainement la méthode la plus utilisée et la matrice des paramètres d'interaction de groupes, déterminés par corrélation de données expérimentales, a régulièrement été étendue. Plusieurs modèles de calcul d'équilibre liquide – vapeur, par une approche combinée, utilisent la méthode UNIFAC pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide. C'est notamment le cas du modèle PSRK déjà mentionné plus haut.

Toujours concernant les mélanges, Pénéloux et al. [37-39] ont établi une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire pour une équation d'état de type Peng et Robinson modifiée. Ces travaux, d'une grande importance, ont permis pour la première fois d'obtenir une expression théorique du coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ). Cette expression théorique du coefficient d'interaction binaire étant à la base de notre étude, les travaux de Pénéloux et al. sont détaillés dans le chapitre suivant qui est consacré à la présentation du modèle PPR78.

## I.E. Classification des diagrammes de phase

La conception et le dimensionnement des procédés chimiques nécessitent la connaissance et la compréhension des diagrammes de phase des mélanges intervenant dans le procédé. Si la connaissance des équilibres liquide – vapeur est souvent primordiale, il peut être également nécessaire d'envisager l'existence d'équilibres liquide – liquide, solide – fluide ou encore d'équilibres multiphasiques comme les équilibres liquide – liquide – vapeur. Nous décrivons ici les cinq principaux types de diagramme de phase selon la classification de Van Konynenburg et Scott [40]. Cette classification concerne les mélanges binaires et les cinq comportements décrits par la classification ont été rencontrés expérimentalement. Ces comportements peuvent être calculés par les équations d'état précédemment détaillées. Signalons que le phénomène d'azéotropie peut exister pour les cinq types de diagramme de la classification et conduit à une subdivision de chaque type en fonction du type d'azéotrope et de son domaine d'existence. Ces subdivisions, très nombreuses si l'on considère toutes les possibilités théoriques, ne sont pas traitées dans cette partie.

L'immense majorité des systèmes binaires expérimentalement étudiés s'inscrivent dans cette classification. Seuls quelques systèmes binaires font exception [41]. Les cinq types de comportement ne sont pas nécessairement traités ici dans l'ordre numérique mais dans un ordre permettant une explication de la genèse de certains phénomènes. La numérotation de Van Konynenburg et Scott est toutefois respectée. Nous abordons dans un premier temps les systèmes binaires dont le lieu des points critiques est continu entre les deux corps purs. Les systèmes présentant un lieu des points critiques discontinu ou ne reliant pas les deux corps purs sont détaillés dans un second temps.

### I.E.1. Lieu des points critiques continu entre les corps purs

Les diagrammes de phase de type I et II sont les diagrammes les plus simples. Dans les deux cas, le lieu des points critiques liquide – vapeur (LV) est continu et relie le point critique du corps pur le plus volatil au point critique du corps pur le moins volatil. Ce cas de figure est très courant, particulièrement lorsque les deux constituants du mélange ont une volatilité similaire. Les lieux des points critiques liquide – vapeur représentés figure 1.7 sont en fait des cas particuliers. Si un maximum en pression est un cas très fréquent, le lieu des points critiques peut aussi passer par un minimum en température ou encore être monotone entre les points critiques des deux corps purs. Les constituants d'une même série homologue présentent en général un comportement de type I tant que la différence de taille entre les deux constituants n'excède pas une certaine valeur. A titre d'exemple, les binaires méthane – n-alcane (jusqu'au pentane) présentent un comportement de type I [41].



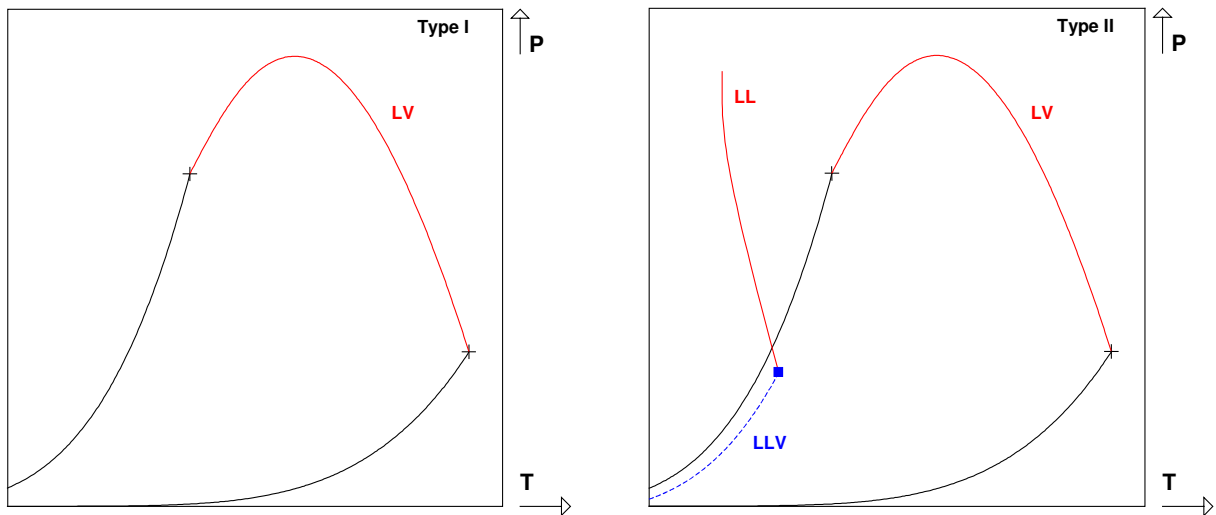


Figure I.7. Diagrammes de phase de type I et de type II selon la classification de Van Konynenburg et Scott [40].

Les diagrammes de type II présentent un lieu des points critiques liquide – vapeur continu entre les deux corps purs mais ils présentent également une ligne triphasique liquide – liquide – vapeur (LLV) et une ligne critique liquide – liquide (LL). Cela signifie que dans une certaine gamme de températures et de pressions, la phase liquide se sépare en deux phases liquides. Le point correspondant à l'intersection entre la ligne triphasique et la ligne critique liquide – liquide est appelé *upper critical end point* (UCEP), symbolisé par un carré bleu. Sur la figure I.7., la pente de la ligne critique liquide – liquide est négative mais elle peut être positive ou même présenter un minimum en température. Généralement, la ligne critique liquide – liquide s'étend jusqu'à une pression infinie et la pente de cette courbe est très élevée.

Signalons qu'en pratique, il n'est pas simple de distinguer si un système binaire est de type I ou de type II. En effet, si des mesures à basse température n'ont pas été réalisées, l'existence d'une ligne triphasique n'est pas connue. De plus, la zone d'existence de la ligne triphasique peut être totalement masquée par un équilibre solide – liquide. Les diagrammes de phase des binaires  $\text{CO}_2$  – n-alcane de l'heptane au dodécane sont assurément de type II [41].

### I.E.2. Lieu des points critiques discontinu entre les corps purs

Nous pouvons maintenant aborder les diagrammes de phase plus complexes, présentant un lieu des points critiques discontinu entre les deux corps purs. Un diagramme de type V comprend une ligne triphasique LLV et un lieu des points critiques discontinu (voir figure I.8.). La première branche du lieu des points critiques relie le point critique du corps pur le plus volatil au UCEP. La seconde branche relie le *lower critical end point* (LCEP) au point critique du corps pur le moins volatil. La ligne triphasique admet donc une limite inférieure (LCEP) et une limite supérieure (UCEP), il n'y a donc pas d'immiscibilité à une température inférieure à la température du LCEP.

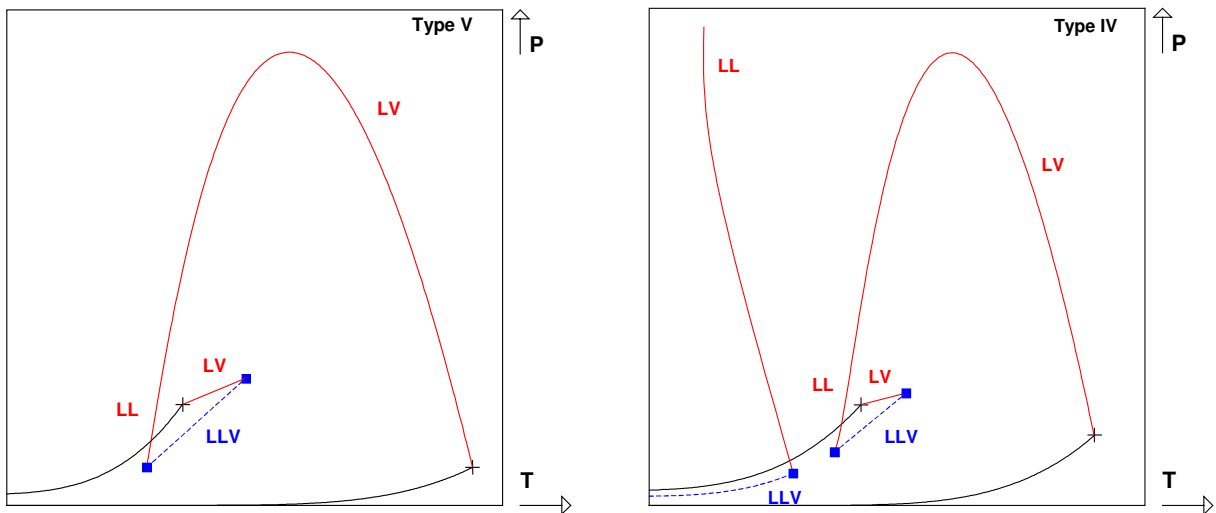


Figure I.8. Diagrammes de phase de type V et de type IV selon la classification de Van Konynenburg et Scott [40].

Un diagramme de type IV est en fait une combinaison d'un diagramme de type II et d'un diagramme de type V. La ligne triphasique LLV est cette fois divisée en deux branches. La première branche, à basse température, admet un UCEP tandis que la seconde admet un LCEP et un UCEP. Comme pour les deux précédents types, affirmer qu'un système binaire est plutôt de type V ou plutôt de type IV n'est pas chose aisée puisqu'une solidification à basse température peut masquer d'autres phénomènes.

Le système  $\text{CO}_2$  – tridécane [41] est connu comme étant de type IV tandis que le doute subsiste pour le système éthane – eicosane quant à savoir s'il est de type V ou de type IV.

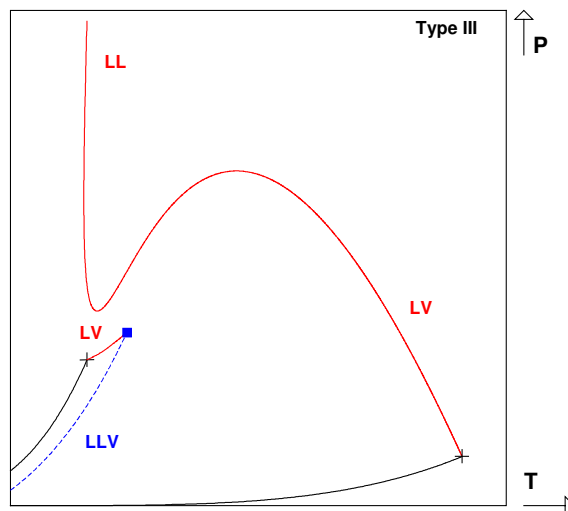


Figure I.9. Diagramme de phase de type III selon la classification de Van Konynenburg et Scott [40].

En ce qui concerne les diagrammes de type III, la ligne triphasique se termine en un UCEP, le point critique du corps pur le plus volatil et le UCEP sont reliés par une branche critique dont l'amplitude en température est généralement faible. La courbe critique partant du point critique du corps pur le moins volatil ne rejoint pas la ligne triphasique. Dans l'exemple de la figure I.9., cette courbe passe par un

maximum en pression puis un minimum avant de monter brusquement vers une pression infinie.

Le système méthane – triphénylméthane présente un tel comportement mais selon le système, cette courbe peut admettre un minimum en pression et un minimum en température ou encore seulement un minimum en température. A partir du tétradécane, les systèmes binaires  $\text{CO}_2$  – n-alcane sont de type III [41].

---

## II. DESCRIPTION DU MODELE PPR78

Le présent chapitre est dédié à la description du modèle développé durant cette thèse : le modèle PPR78 (Predictive 1978, Peng–Robinson equation of state). Il s'agira évidemment de rappeler l'équation d'état ainsi que les règles de mélange choisies mais surtout de présenter l'expression théorique du coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) complétée d'un rappel des travaux dont elle est issue. La mise en œuvre pratique de la méthode de contributions de groupes sera ensuite détaillée. Nous discuterons notamment du choix des groupes constitutifs du modèle, de l'ordre dans lequel nous avons réalisé l'ajustement des paramètres d'interaction entre groupes et de la méthode employée pour déterminer ces paramètres d'interaction. Dans ce cadre, les choix relatifs à la fonction objectif utilisée seront argumentés. Nous aborderons enfin la méthode utilisée pour le recueil des données expérimentales d'ELV nécessaires à l'ajustement des paramètres du modèle ainsi que les limites fixées.

## II.A. Les travaux de Pénéloux [37-39]

Nous l'avons dit précédemment, l'approche consistant à combiner une équation d'état et un modèle de  $g^E$  par le biais des règles de mélange a reçu une grande attention dans un passé récent. Alors que la plupart des méthodes couplant équation d'état et modèle de  $g^E$  développées utilisent UNIFAC comme modèle de  $g^E$ , la méthode qui fut développée par Pénéloux et al. [37-39] utilise une expression de type Van Laar comme modèle de  $g^E$ . Si l'on considère un mélange de  $C$  constituants à la température  $T$ , cette expression s'écrit sous la forme :

$$g^E = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j b_i b_j E_{ij}(T)}{\sum_{i=1}^C x_i b_i} \quad (\text{II-1})$$

Avec  $E_{ij}(T)$  le paramètre d'interaction :  $E_{ij} = E_{ji}$  ;  $E_{ii} = 0$ .

S'appuyant sur les travaux de Kehiaian et al. [42], Pénéloux et al. développèrent une méthode de contributions de groupes pour calculer le coefficient d'interaction  $E_{ij}(T)$  afin d'obtenir un modèle purement prédictif. Quant à l'équation d'état, ces auteurs utilisèrent l'équation cubique générale corrigée, parfois appelée "équation d'état de type Peng et Robinson translaturée", déjà évoquée précédemment (voir équation I-21). Durant ces travaux, Pénéloux et al. obtinrent un résultat très intéressant : ils parvinrent à montrer que la combinaison d'une équation d'état cubique et d'un modèle de  $g^E$  de type Van Laar équivalait en fait, à utiliser des règles de mélange classiques comprenant un coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$  dépendant de la température. Ayant établi une relation entre le coefficient  $E_{ij}$  de l'expression de Van Laar et  $k_{ij}$ , ils obtinrent finalement une expression théorique du coefficient d'interaction binaire, expression dans laquelle intervient la température. Un tel résultat est extrêmement important car il est très difficile d'établir un lien entre le coefficient d'interaction binaire et les constituants du mélange ou la température de celui-ci.

Malgré ces importants résultats et les bonnes qualités prédictives de cette approche, le modèle proposé par Pénéloux et al. présente quelques désavantages. On peut notamment citer le fait que l'équation d'état utilisée n'est pas l'équation d'état originale de Peng et Robinson mais une équation d'état cubique translaturée. Signalons également que le calcul de la fonction  $a(T)$  de ce modèle nécessite la définition de deux types de corps purs : ceux qui interviennent avec de très faibles pressions de vapeur, pour lesquelles la fonction  $a(T)$  est calculée par la méthode de Carrier–Rogalski–Pénéloux [43] tandis que, pour les autres composés, la fonction est calculée à l'aide d'une expression de type Soave [44]. L'utilisation de la méthode de Carrier–Rogalski–Pénéloux nécessite la connaissance des propriétés critiques du composé traité mais aussi sa température d'ébullition normale ainsi que l'ajustement d'un paramètre sur les données de pression de vapeur de ce composé, si toutefois de telles données existent. En ce qui concerne la mise en œuvre de la méthode de contributions de groupes proposée, celle-ci n'est pas triviale car le découpage des molécules en groupes élémentaires est parfois assez difficile à comprendre. Enfin, cette méthode de contributions de groupes ayant été développée voici 20 ans, la

base de données expérimentales constituée pour ajuster les paramètres de la méthode était nécessairement réduite.

Toutes ces raisons peuvent expliquer la faible utilisation de ce modèle théorique. Cependant, de notre point de vue, le développement de ce modèle représente un progrès important car celui-ci constitue un pont entre les règles de mélanges classiques, avec coefficient d'interaction ( $k_{ij}$ ), et les méthodes couplant une équation d'état à un modèle de  $g^E$ .

Le but de ce travail de thèse est donc de développer une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng et Robinson (PR78). Le choix de cette équation d'état résulte de notre volonté d'éviter l'écueil rencontré par Pénéloux et al., à savoir l'utilisation d'une équation peu populaire et mettant en jeu des quantités "translatées". De même, lors de la définition des groupes élémentaires de notre méthode, nous souhaitons éviter, autant que faire se peut, l'intervention d'exceptions dans le découpage des molécules et ainsi rendre le découpage des molécules en groupes aussi simple que possible. L'expression du  $k_{ij}$  que nous utilisons et qui sera définie ci-dessous découle directement des travaux de Pénéloux et al. que nous venons d'aborder.

## II.B. Le modèle PPR78

Comme nous l'avons précisé précédemment, le modèle PPR78 utilise l'équation d'état cubique de Peng et Robinson, publiée en 1976 et améliorée en 1978. Ce sont les règles de mélange classiques que nous associons à l'équation d'état PR78 pour le traitement des mélanges. Le coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) intervenant dans ces règles de mélange est calculé par une méthode de contributions de groupes dont l'expression littérale est issue des travaux passés de Pénéloux et al. Notre modèle est basé sur l'équation d'état PR78 et l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire le rend purement prédictif. Nous avons donc décidé d'appeler ce nouveau modèle PPR78 (*predictive 1978, Peng–Robinson equation of state* [45-48]).

### II.B.1. Rappel de l'équation d'état et des règles de mélange

De façon à définir précisément notre modèle, nous rappelons ci-dessous l'équation d'état PR78 ainsi que les règles de mélange classiques que nous utilisons. Pour un corps pur  $i$ , l'équation PR78 s'écrit

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (\text{II-2})$$

Avec

$$\begin{aligned} R &= 8,314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ b_i &= 0,0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \\ a_i &= 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i &= 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \\ \text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i &= 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3 \end{aligned}$$

$P$  est la pression,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $v$  le volume molaire.  $T_{c,i}$ ,  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$  sont respectivement la température critique, la pression critique et le facteur acentrique du corps pur  $i$ .

L'application d'une telle équation d'état à des mélanges nécessite l'utilisation de règles de mélange. Le modèle PPR78 est mis en œuvre au moyen de règles de mélange classiques :

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}(T)) \quad ; \quad b = \sum_{i=1}^C z_i b_i \quad (\text{II-4})$$

$z_k$  est la fraction molaire du constituant  $k$  dans le mélange et  $C$  le nombre de constituants du mélange. Les paramètres  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des

expressions II-3.  $k_{ij}(T)$  est le paramètre d'interaction binaire caractérisant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$  du mélange. Lorsque  $i = j$ ;  $k_{ij} = 0$  et  $k_{ij} = k_{ji}$ .

### II.B.2. Expression du coefficient d'interaction binaire $k_{ij}(T)$

L'originalité du travail effectué durant cette thèse consiste à développer une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du coefficient d'interaction binaire. En effet, nous proposons de substituer la pratique courante d'ajustement de ce coefficient d'interaction sur des données expérimentales par une méthode de contributions de groupes. Ce faisant, l'utilisation de l'équation d'état PR78 associée aux règles de mélange classiques pour la représentation des ELV des mélanges devient purement prédictive. L'expression utilisée pour le calcul de  $k_{ij}(T)$  est issue des travaux de Pénéloux et al. précédemment décrits. Cette expression prend en compte les groupes constitutifs du mélange et la température de celui-ci :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} - \left( \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (\text{II-5})$$

Dans cette expression,  $T$  est la température,  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des expressions II-3 tandis que  $N_g$  est le nombre total de groupes définis par notre méthode. Le choix et la définition des douze groupes ( $N_g = 12$ ) est abordé dans la partie suivante de ce chapitre.  $k$  et  $l$  sont deux groupes différents.  $\alpha_{ik}$  correspond à la fraction de la molécule  $i$  occupée par le groupe  $k$  c'est-à-dire l'occurrence du groupe  $k$  dans la molécule  $i$  divisée par le nombre total de groupes présents dans la molécule  $i$ .  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  sont des paramètres constants que l'on peut qualifier de paramètres d'interaction de groupes ou encore de paramètres de contributions de groupes. La détermination de ces paramètres constitue le cœur de ce travail. Les groupes  $k$  et  $l$  étant deux groupes distincts, on a  $A_{kl} = A_{lk}$ ,  $B_{kl} = B_{lk}$  tandis que  $A_{kk} = A_{ll} = B_{kk} = B_{ll} = 0$ .

Le modèle PPR78 est donc défini par les expressions II-2 à II-5. Il est à noter que pour calculer le coefficient d'interaction binaire,  $k_{ij}$ , à une température donnée entre deux constituants  $i$  et  $j$  d'un mélange, il suffit de connaître la température  $T$  du mélange, la température critique des deux corps purs ( $T_{c,i}$  ;  $T_{c,j}$ ), la pression critique ( $P_{c,i}$  ;  $P_{c,j}$ ), le facteur acentrique des deux constituants ( $\omega_i$  ;  $\omega_j$ ) et la décomposition en groupes élémentaires de chaque molécule ( $\alpha_{ik}$  ;  $\alpha_{jk}$ ). Un exemple de calcul de  $k_{ij}$  est consultable en annexe 1 de ce document.

Le fait qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser d'autres données que celles nécessaires à la résolution de l'équation d'état ( $T_c$  ;  $P_c$  ;  $\omega$ ) constitue l'un des avantages de l'approche proposée. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que de nombreuses corrélations empiriques permettant l'estimation du  $k_{ij}$  faisaient intervenir des propriétés supplémentaires telles que le volume critique, données qui ne sont pas toujours disponibles.



L'autre point important relatif à notre approche est que la formule II-5 rend le  $k_{ij}$  dépendant de la température du mélange. Ce point clé, combiné à la méthode de contributions de groupes, confère bien à notre modèle un caractère purement prédictif.

**Remarque** : certains mélanges peuvent n'être constitués que d'un seul et même type de groupe, c'est notamment le cas des mélanges de molécules cycliques non ramifiées (naphènes). La décomposition en groupes élémentaires de ces molécules est extrêmement simple puisqu'elles ne contiennent que le groupe  $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ . Un mélange de naphènes non ramifiées, cyclopentane – cyclohexane par exemple, ne fait intervenir que le groupe  $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ . Or, nous avons vu précédemment que  $A_{kk} = B_{kk} = 0$ . En conséquence, lorsque l'on traite un tel mélange par le modèle PPR78, la double somme située au numérateur de l'expression II-5 est toujours nulle et l'expression du  $k_{ij}$  se réduit simplement à l'expression suivante :

$$k_{ij}(T) = - \frac{\left( \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (\text{II-6})$$

Ainsi, de tels mélanges entraînent la perte du concept de contributions de groupes dans le calcul du  $k_{ij}$ . En d'autres termes, dans ce cas, les paramètres d'interaction de groupes ne sont d'aucune utilité et il suffit de calculer  $a_i(T)$ ,  $a_j(T)$ ,  $b_i$  et  $b_j$  pour obtenir la valeur de  $k_{ij}(T)$  au moyen de la formule II-6. Malgré la disparition du concept de contributions de groupes, le  $k_{ij}$  reste dépendant de la température puisque  $a_i$  et  $a_j$  dépendent de la température.

Une fois ces expressions établies, il est maintenant nécessaire de définir les groupes élémentaires de la méthode, la fonction objectif à minimiser pour ajuster les paramètres d'interaction entre groupes ( $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ ) et de bâtir les bases de données en vue de l'ajustement de ces paramètres.

## II.C. Mise en œuvre de la méthode de contributions de groupes

Le choix de l'équation d'état et des règles de mélange utilisées ayant été fait et l'expression du coefficient d'interaction binaire en fonction de la décomposition en groupes des molécules ayant été établie, il reste désormais à aborder le problème de la définition des groupes élémentaires de notre modèle ainsi que la méthode d'obtention des paramètres d'interaction entre groupes ( $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ ).

### II.C.1. Groupes élémentaires et interactions entre groupes

#### II.C.1.a. Définition des groupes du modèle PPR78

Le choix des groupes élémentaires constitutifs d'une méthode de contributions de groupes n'est pas chose aisée. Il faut garder à l'esprit que le nombre de groupes définis par la méthode, pour un type de composé donné, doit rester modéré mais aussi qu'un nombre trop faible de groupes peut impacter significativement la qualité des résultats obtenus par le modèle. Nous privilégions également au maximum la simplicité dans la décomposition en groupes des molécules et nous nous sommes fixé comme règle que les exceptions doivent être absolument évitées. Au cours de ce travail, le modèle PPR78 a été étendu à 12 groupes élémentaires.

Notre objectif étant d'établir une méthode de contributions de groupes relative aux mélanges d'hydrocarbures, nous avons décidé que les mélanges d'alcanes (hydrocarbures saturés) constitueraient le point de départ du modèle, étant entendu que ce sont ces mélanges qui ont été les plus largement étudiés. C'est donc pour les mélanges d'alcanes que les données expérimentales d'ELV sont les plus abondantes dans la littérature.

Les premiers groupes de la méthode proposée sont donc relatifs aux alcanes linéaires et ramifiés. Nous avons trouvé que pour représenter correctement l'ensemble des molécules regroupées sous la dénomination "paraffines", six groupes étaient nécessaires : groupe 1 =  $\text{CH}_3$ , groupe 2 =  $\text{CH}_2$ , groupe 3 =  $\text{CH}$ , groupe 4 =  $\text{C}$ , groupe 5 =  $\text{CH}_4$  (méthane), groupe 6 =  $\text{C}_2\text{H}_6$  (éthane) [45].

Ce choix n'est pas original, plusieurs méthodes de contributions de groupes considèrent ces six groupes pour la description des alcanes. Evidemment, les deux premiers termes de la série des alcanes constituent chacun un groupe élémentaire. Cependant, il est intéressant de noter que le propane ne nécessite pas l'introduction d'une exception, celui-ci s'insérant parfaitement dans la série des alcanes linéaires. La décomposition des alcanes en groupes élémentaires est donc extrêmement simple puisque nous n'avons considéré aucune exception ni aucun effet de substitution. Par exemple, le 2,2,4-triméthylpentane (isooctane) est constitué de quatre groupes distincts (huit groupes au total). Le groupe 1 ( $\text{CH}_3$ ) est présent cinq fois, le groupe 2 ( $\text{CH}_2$ ) intervient une fois tout comme les groupes 3 ( $\text{CH}$ ) et 4 ( $\text{C}$ ).

L'extension de la méthode aux hydrocarbures aromatiques nous a conduit à introduire trois nouveaux groupes : groupe 7 =  $\text{CH}_{\text{aro}}$ , groupe 8 =  $\text{C}_{\text{aro}}$ , groupe 9 =  $\text{C}_{\text{polyaro}}$  [46]. Le groupe 7 est donc le groupe constitutif du noyau benzénique non ramifié (i.e. le benzène est constitué de six occurrences du groupe 7) tandis que le groupe 8 correspond au groupe benzène substitué. Le nombre de substitution du

noyau benzénique détermine le nombre de groupe 8 ( $C_{\text{aro}}$ ) intervenant dans la molécule. Les composés benzéniques monosubstitués (toluène, éthylbenzène...) sont donc caractérisés par la présence d'un groupe 8 tandis que les composés benzéniques bisubstitués (xylène) contiennent deux groupes 8.

Le groupe 9 ( $C_{\text{polyaro}}$ ) intervient dans les molécules poly-aromatiques (le naphthalène ou le phénanthrène par exemple). Il est présent deux fois dans la molécule de naphthalène et correspond aux deux carbones faisant la jonction entre les deux noyaux benzéniques. Ce groupe ne fut pas introduit à ce stade de développement de la méthode car nous ne disposions que de peu de données expérimentales de systèmes binaires contenant un constituant poly-aromatique. En fait, ce groupe est resté en sommeil jusqu'à l'extension de la méthode au groupe  $\text{CO}_2$  (groupe 12). Il devint alors évident que les binaires  $\text{CO}_2$  – aromatiques substitués et  $\text{CO}_2$  – poly-aromatiques devaient être distingués en introduisant un groupe spécifique aux molécules poly-aromatiques, le groupe 9. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. La molécule de 1-méthyl-naphthalène, constituée de quatre groupes différents selon notre approche, se décompose donc en un groupe 1 ( $\text{CH}_3$ ), sept groupes 7 ( $\text{CH}_{\text{aro}}$ ), un groupe 8 ( $C_{\text{aro}}$ ) et deux groupes 9 ( $C_{\text{polyaro}}$ ).

Après le développement de la méthode aux paraffines et aux aromatiques, il était nécessaire d'ajouter au modèle les groupes relatifs aux hydrocarbures cycliques saturés (naphthènes). Pour ce faire, deux nouveaux groupes furent introduits : groupe 10 =  $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$  ; groupe 11 =  $\text{CH}_{\text{cyclic}}$  ou  $C_{\text{cyclic}}$  [47]. Les naphthènes non ramifiés (cyclopentane ou cyclohexane par exemple) sont uniquement constituées de groupes 10 ( $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ ) tandis qu'une ramification de la molécule (méthylcyclopentane, méthylcyclohexane ou encore éthylcyclohexane) implique la présence du groupe 11 ( $\text{CH}_{\text{cyclic}}$  ou  $C_{\text{cyclic}}$ ). A titre d'exemple, la molécule de propylcyclohexane est constituée d'un groupe 1 ( $\text{CH}_3$ ), de deux groupes 2 ( $\text{CH}_2$ ), de cinq groupes 10 ( $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ ) et d'un groupe 11 ( $\text{CH}_{\text{cyclic}}$ ).

En l'absence de données expérimentales, il fut impossible de distinguer les deux groupes  $\text{CH}_{\text{cyclic}}$  et  $C_{\text{cyclic}}$ . En effet, il n'existe quasiment aucune donnée expérimentale de système binaire dont l'un des constituants serait un naphthène bisubstitué sur le même atome de carbone (1,1-diméthylcyclopentane par exemple).

La méthode ayant été étendue aux trois types d'hydrocarbures (paraffines, naphthènes et aromatiques), la dernière étape du développement de la méthode de contributions de groupes fut d'y ajouter le groupe  $\text{CO}_2$  (groupe 12) [48]. Il nous paraissait en effet important d'ajouter le dioxyde de carbone à notre modèle car celui-ci est l'un des gaz à effet de serre les plus abondamment émis. L'injection de  $\text{CO}_2$  dans les réservoirs est une méthode efficace de récupération assistée du pétrole et est utilisée depuis plusieurs décennies par l'industrie pétrolière. Depuis peu, des recherches sont menées afin d'étudier le potentiel de cette technique pour stocker durablement le  $\text{CO}_2$  dans les formations géologiques. Enfin, les domaines d'application du  $\text{CO}_2$  supercritique sont très variés, de l'industrie alimentaire à l'industrie pharmaceutique et la chimie fine.

Le tableau II.1. dresse la liste des groupes élémentaires définis.

Tableau II.1. Liste des groupes élémentaires du modèle PPR78

Groupe	Nature du groupe
1	CH <sub>3</sub>
2	CH <sub>2</sub>
3	CH
4	C
5	CH <sub>4</sub>
6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
7	CH <sub>aro</sub>
8	C <sub>aro</sub>
9	C <sub>polyaro</sub>
10	CH <sub>2,cyclic</sub>
11	CH <sub>cyclic</sub> ou C <sub>cyclic</sub>
12	CO <sub>2</sub>

### II.C.1.b. Les paramètres d'interaction de groupes

Pour un "couple" de groupes  $k$  et  $l$ , deux paramètres sont à ajuster :  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ . Douze groupes élémentaires ayant été définis, il était nécessaire de déterminer 132 paramètres : 66  $A_{kl}$  et 66  $B_{kl}$ . Le tableau II.2. présente la matrice des paramètres obtenus. Un exemple de calcul de  $k_{ij}$  à l'aide de ces paramètres est donné en annexe. Les paramètres ont été ajustés sur les points expérimentaux d'ELV de la littérature regroupés en base de données. La constitution des bases de données et la fonction objectif utilisée seront abordées ultérieurement. Le tableau II.2. présente les paramètres dans l'ordre dans lequel ils ont été ajustés. En effet, les 66 "couples" de paramètres n'ont pas été déterminés simultanément mais séquentiellement, soit couple par couple soit par ensemble de deux ou trois couples au maximum.

En théorie, il serait possible de déterminer simultanément l'ensemble des paramètres en réunissant l'ensemble des données dans une seule et même base. Cela conduirait même au meilleur ajustement de tous les paramètres. Cependant, compte tenu de la taille de cette base de données (plusieurs dizaines de milliers de points expérimentaux) et de l'interdépendance de la quasi-totalité des paramètres, le temps de calcul nécessaire à l'optimisation des paramètres serait à coup sur extrêmement élevé. C'est pourquoi nous avons progressé par étapes, en commençant par traiter les systèmes pour lesquels l'information expérimentale est la plus importante puis en considérant connus les paramètres déterminés antérieurement et qui sont nécessaires à l'ajustement des paramètres suivants.

Pour une même "famille" de systèmes, l'ordre d'ajustement n'est évidemment pas libre. Par exemple, l'ajustement des paramètres  $A_{31}$ ,  $B_{31}$ ,  $A_{32}$  et  $B_{32}$  requiert la connaissance préalable des paramètres  $A_{12}$  et  $B_{12}$ .

Nous avons signalé précédemment que la distinction entre le groupe 8 (C<sub>aro</sub>) et le groupe 9 (C<sub>polyaro</sub>) ne fut faite que lors de l'extension du modèle au CO<sub>2</sub> (groupe 12). C'est pourquoi les lignes 8 et 9 du Tableau II.2. sont strictement identiques. On a donc, pour tout  $x \leq 11$ ,  $A_{x8} = A_{x9}$  ;  $B_{x8} = B_{x9}$ . De plus,  $A_{89} = B_{89} = 0$ . Cela signifie que, si le mélange traité ne contient pas de CO<sub>2</sub>, aucune différence n'est faite entre un groupe 8 et un groupe 9 puisque leurs paramètres d'interaction de groupes sont identiques vis à vis de tous les autres groupes, CO<sub>2</sub> mis à part.

Tableau II.2. Paramètres d'interaction de groupes en MPa ( $A_{kl} = A_{lk}$  et  $B_{kl} = B_{lk}$ )

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	$A_{12} = 74,81$ $B_{12} = 165,7$	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	$A_{13} = 261,5$ $B_{13} = 388,8$	$A_{23} = 51,47$ $B_{23} = 79,61$	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	$A_{14} = 396,7$ $B_{14} = 804,3$	$A_{24} = 88,53$ $B_{24} = 315,0$	$A_{34} = -305,7$ $B_{34} = -250,8$	0	-	-	-	-	-	-	-	-
5	$A_{15} = 32,94$ $B_{15} = -35,00$	$A_{25} = 36,72$ $B_{25} = 108,4$	$A_{35} = 145,2$ $B_{35} = 301,6$	$A_{45} = 263,9$ $B_{45} = 531,5$	0	-	-	-	-	-	-	-
6	$A_{16} = 8,579$ $B_{16} = -29,51$	$A_{26} = 31,23$ $B_{26} = 84,76$	$A_{36} = 174,3$ $B_{36} = 352,1$	$A_{46} = 333,2$ $B_{46} = 203,8$	$A_{56} = 13,04$ $B_{56} = 6,863$	0	-	-	-	-	-	-
7	$A_{17} = 90,25$ $B_{17} = 146,1$	$A_{27} = 29,78$ $B_{27} = 58,17$	$A_{37} = 103,3$ $B_{37} = 191,8$	$A_{47} = 158,9$ $B_{47} = 613,2$	$A_{57} = 67,26$ $B_{57} = 167,5$	$A_{67} = 41,18$ $B_{67} = 50,79$	0	-	-	-	-	-
8	$A_{18} = 62,80$ $B_{18} = 41,86$	$A_{28} = 3,775$ $B_{28} = 144,8$	$A_{38} = 6,177$ $B_{38} = -33,97$	$A_{48} = 79,61$ $B_{48} = -326,0$	$A_{58} = 139,3$ $B_{58} = 464,3$	$A_{68} = -3,088$ $B_{68} = 13,04$	$A_{78} = -13,38$ $B_{78} = 20,25$	0	-	-	-	-
9	$A_{19} = 62,80$ $B_{19} = 41,86$	$A_{29} = 3,775$ $B_{29} = 144,8$	$A_{39} = 6,177$ $B_{39} = -33,97$	$A_{49} = 79,61$ $B_{49} = -326,0$	$A_{59} = 139,3$ $B_{59} = 464,3$	$A_{69} = -3,088$ $B_{69} = 13,04$	$A_{79} = -13,38$ $B_{79} = 20,25$	$A_{89} = 0$ $B_{89} = 0$	0	-	-	-
10	$A_{1-10} = 40,38$ $B_{1-10} = 95,90$	$A_{2-10} = 12,78$ $B_{2-10} = 28,37$	$A_{3-10} = 101,9$ $B_{3-10} = -90,93$	$A_{4-10} = 177,1$ $B_{4-10} = 601,9$	$A_{5-10} = 36,37$ $B_{5-10} = 26,42$	$A_{6-10} = 8,579$ $B_{6-10} = 76,86$	$A_{7-10} = 29,17$ $B_{7-10} = 69,32$	$A_{8-10} = 34,31$ $B_{8-10} = 95,39$	$A_{9-10} = 34,31$ $B_{9-10} = 95,39$	0	-	-
11	$A_{1-11} = 98,48$ $B_{1-11} = 231,6$	$A_{2-11} = -54,90$ $B_{2-11} = -319,5$	$A_{3-11} = -226,5$ $B_{3-11} = -51,47$	$A_{4-11} = 17,84$ $B_{4-11} = -109,5$	$A_{5-11} = 40,15$ $B_{5-11} = 255,3$	$A_{6-11} = 10,29$ $B_{6-11} = -52,84$	$A_{7-11} = -26,42$ $B_{7-11} = -789,2$	$A_{8-11} = -105,7$ $B_{8-11} = -286,5$	$A_{9-11} = -105,7$ $B_{9-11} = -286,5$	$A_{10-11} = -50,10$ $B_{10-11} = -891,1$	0	-
12	$A_{1-12} = 164,0$ $B_{1-12} = 269,0$	$A_{2-12} = 136,9$ $B_{2-12} = 254,6$	$A_{3-12} = 184,3$ $B_{3-12} = 762,1$	$A_{4-12} = 287,9$ $B_{4-12} = 346,2$	$A_{5-12} = 137,3$ $B_{5-12} = 194,2$	$A_{6-12} = 135,5$ $B_{6-12} = 239,5$	$A_{7-12} = 102,6$ $B_{7-12} = 161,3$	$A_{8-12} = 110,1$ $B_{8-12} = 637,6$	$A_{9-12} = 267,3$ $B_{9-12} = 444,4$	$A_{10-12} = 130,1$ $B_{10-12} = 225,8$	$A_{11-12} = 91,28$ $B_{11-12} = 82,01$	0

A l'aide du tableau II.2. et de la formule II-5, il est donc possible de prédire les coefficients d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ), quelle que soit la température, pour n'importe quel mélange contenant des alcanes, des aromatiques, des naphthènes et du  $\text{CO}_2$ .

Si la matrice des paramètres d'interaction de groupes (voir tableau II.2.) ne comporte aucun "trou", il est important de signaler que certains couples de paramètres ( $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ ) sont à utiliser avec précaution. La grande majorité des bases de données constituées comportent de nombreux systèmes binaires et les données expérimentales s'étendent sur une large gamme de températures, permettant ainsi un ajustement fiable des paramètres d'interaction de groupes. Malheureusement, quelques bases de données ne sont que très peu étoffées. Les paramètres ajustés sur ces bases n'ont donc qu'une capacité prédictive restreinte.

Nous recommandons la plus grande précaution dans l'utilisation des paramètres  $A_{11-3}$ ,  $A_{11-4}$ ,  $B_{11-3}$  et  $B_{11-4}$  car nous n'avons trouvé que deux systèmes binaires contenant une molécule cyclique ramifiée et un alcane ramifié et le nombre de points expérimentaux pour l'ensemble de cette base s'élève seulement à 108.

Il faut également signaler que les données relatives aux systèmes binaires de type  $\text{CO}_2$  – molécule cyclique ramifiée sont assez peu nombreuses. Par exemple, il n'existe pas de données pour le système  $\text{CO}_2$  – méthylcyclopentane ni pour aucun autre composé cyclique ramifié dont le cycle serait constitué de cinq atomes de carbone. C'est la raison pour laquelle nous avons consacré une partie du travail à la mesure expérimentale d'ELV pour deux systèmes binaires de type  $\text{CO}_2$  – molécule cyclique ramifiée (voir chapitre V. de ce document).

## II.C.2. Constitution des bases de données

### II.C.2.a. Les corps purs présents dans les bases de données

L'ajustement de ces 132 paramètres a donc nécessité la construction de bases de données d'ELV. Nous souhaitons constituer les bases de données les plus vastes possibles en recueillant l'ensemble des données disponibles dans la littérature scientifique. La seule limite était en fait la connaissance de la température critique, de la pression critique et du facteur acentrique de chaque corps pur d'un système binaire. En effet, le but de notre travail étant de développer une méthode de prédiction du  $k_{ij}$ , il était impératif de n'avoir recours qu'à des corps purs dont les propriétés critiques sont connues expérimentalement. C'est pourquoi, en ce qui concerne les alcanes, nous nous sommes limités à l'eicosane ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ). Les mélanges binaires constitués par un alcane plus lourd que l'eicosane n'ont pas été inclus dans nos bases. De même, les composés aromatiques ramifiés dont la ramification est plus longue que celle du butylbenzène ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ) ont été systématiquement exclus.

Le tableau II.3. dresse la liste des 73 corps purs présents dans nos bases de données avec l'abréviation que nous employons pour les désigner. Ils sont regroupés par grandes familles : les alcanes puis les aromatiques et enfin les naphthènes. Certains corps purs du tableau II.3. sont peu courants. Afin d'éviter toute ambiguïté relative au découpage en groupes élémentaires de ces constituants, leur formule développée est donnée en annexe 2.

Les propriétés critiques des corps purs ( $T_c$  et  $P_c$ ) ainsi que leur facteur acentrique, nécessaires à la résolution de l'équation d'état et donc à l'utilisation du modèle, proviennent de Poling et al. [49] ou, à défaut, de Reid et al. [50].

Tableau II.3. Liste des 73 corps purs utilisés dans cette étude

Corps pur	Abréviation	Corps pur	Abréviation
méthane	1	heptadécane	17
éthane	2	octadécane	18
propane	3	nonadécane	19
butane	4	eicosane	20
2-méthylpropane (isobutane)	2m3	benzène	B
pentane	5	méthylbenzène (toluène)	mB
2-méthylbutane	2m4	1,4-diméthylbenzène (p-xylène)	14mB
2,2-diméthylpropane	22m3	1,3-diméthylbenzène (m-xylène)	13mB
hexane	6	1,2-diméthylbenzène (o-xylène)	12mB
2-méthylpentane	2m5	éthylbenzène	eB
3-méthylpentane	3m5	1,2,3-triméthylbenzène	123mB
2,2-diméthylbutane	22m4	1,2,4-triméthylbenzène	124mB
2,3-diméthylbutane	23m4	1,3,5-triméthylbenzène	135mB
heptane	7	propylbenzène	prB
2-méthylhexane	2m6	isopropylbenzène (cumène)	iprB
3-méthylhexane	3m6	naphtalène	BB
2,3-diméthylpentane	23m5	butylbenzène	buB
2,4-diméthylpentane	24m5	tert-butylbenzène	tbuB
2,2,3-triméthylbutane	223m4	1-méthynaphtalène	1mBB
octane	8	2-méthynaphtalène	2mBB
2-méthylheptane	2m7	biphényle (phényle benzène)	Bph
4-méthylheptane	4m7	diphénylméthane	Dph
2,5-diméthylhexane	25m6	phénanthrène	Phe
3,4-diméthylhexane	34m6	cyclopropane	C3
2,2,4-triméthylpentane (isooctane)	224m5	cyclopentane	C5
2,2,5-triméthylhexane	225m6	cyclohexane	C6
nonane	9	méthylcyclopentane	mC5
2-méthyloctane	2m8	cycloheptane	C7
2,2-diméthylheptane	22m7	méthylcyclohexane	mC6
décane	10	cyclooctane	C8
undécane	11	éthylcyclohexane	eC6
dodécane	12	propylcyclohexane	prC6
tridécane	13	tétraline	tet
tétradécane	14	cis-décaline	cCC6
pentadécane	15	trans-décaline	tCC6
hexadécane	16		
2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane	hm9	dioxyde de carbone	CO2

### II.C.2.b. Systèmes binaires rencontrés durant l'étude

Nous avons tenté de construire les bases de données les plus exhaustives possible. Pour cela, nous avons particulièrement utilisé la base de références bibliographiques développée par Kehiaian et al. [51]. De plus, les principaux journaux scientifiques traitant du sujet ont fait l'objet d'une veille régulière de manière à maintenir nos bases de données à jour.

Les bases de données sont constituées de points de bulle, de points de rosée et de points critiques de mélanges binaires. Les informations recueillies sont donc de la forme  $P, T, x_1$  pour un point de bulle,  $P, T, y_1$  pour un point de rosée et  $P_{cm}, T_{cm}, x_{cm}$  pour un point critique de mélange. Si pour un système donné, à une pression  $P$  et une température  $T$ , nous connaissons à la fois la composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et la composition de la phase vapeur ( $y_1$ ), nous considérons deux points expérimentaux : un point de bulle ( $P, T, x_1$ ) et un point de rosée ( $P, T, y_1$ ). Un point critique de mélange ne peut être inclus dans une base que si l'on dispose de la température critique expérimentale ( $T_{cm}$ ), de la pression critique expérimentale ( $P_{cm}$ ) et de la composition critique expérimentale ( $x_{cm}$ ). Ainsi, certaines mesures expérimentales datant du milieu du vingtième siècle n'ont pu être utilisées car l'une des trois informations (généralement la pression) est manquante.

Nous pouvons affirmer que les bases de données rassemblent la quasi-totalité des données expérimentales d'ELV de systèmes binaires qui ont été publiées dans la littérature. Seules quelques séries de points expérimentaux ont été écartées, souvent à cause d'une précision expérimentale trop faible. Ces séries correspondent, pour la plupart, à des travaux antérieurs à 1950. Nous avons également décelé et signalé (par une lettre à l'éditeur) [52] des erreurs dans une publication plus récente.

Signalons que les mélanges azéotropiques ainsi que ceux présentant une démixtion liquide – liquide à basse température ont été inclus dans les bases de données, au même titre que les autres mélanges.

Au total, nous avons recueilli 52311 points expérimentaux dont plus de 29000 points de bulle, près de 22000 points de rosée et près de 1000 points critiques de mélange. Ces points expérimentaux concernent 352 mélanges binaires. Le tableau II.4. résume la répartition des données expérimentales pour les différents types de systèmes binaires.

Tableau II.4. Répartition des données expérimentales recueillies

Type de système	systèmes binaires	Nombre de		
		points de bulle	points de rosée	points critiques
alcane – alcane	92	9205	6995	159
aromatique – $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcane} \\ \text{aromatique} \end{array} \right.$	104	6883	4864	146
naphtène – $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcane} \\ \text{aromatique} \\ \text{naphtène} \end{array} \right.$	105	5051	3438	347
CO <sub>2</sub> – $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcane} \\ \text{aromatique} \\ \text{naphtène} \end{array} \right.$	51	8342	6620	261
Total	352	29481	21917	913

La liste détaillée des systèmes binaires inclus dans les bases de données se trouve en annexe 3. On y trouve également les références liées à ces systèmes ainsi que le nombre de points expérimentaux relatif à chaque binaire. Les points expérimentaux des bases de données proviennent de 741 références bibliographiques différentes [53-793]. Signalons que les journaux les plus fréquemment rencontrés parmi ces références sont *Journal of Chemical and Engineering Data* (29% des références) et *Fluid Phase Equilibria* (13% des références) mais on trouve évidemment de nombreux autres périodiques.



### II.C.3. Définition de la fonction objectif

Les calculs d'ELV sont réalisés au moyen d'un algorithme de flash : pour un système binaire donné à une température  $T$  et une pression  $P$  données, nous calculons la composition de la phase liquide ( $x$ ) et celle de la phase gazeuse ( $y$ ) en équilibre. Selon la règle des phases, le point critique d'un système binaire est monovariant. Pour le calcul des points critiques, nous fixons donc la température comme étant égale à la température critique expérimentale et nous calculons la pression critique ( $P_{cm}$ ) et la composition critique ( $x_{cm}$ ) du mélange.

Une fois les données expérimentales collectées, la difficulté réside dans la définition d'une fonction objectif à minimiser pour ajuster les paramètres du modèle. En effet, la fonction objectif influence fortement l'ajustement des paramètres et impacte donc la qualité finale du modèle. Les 132 paramètres du tableau II.2. sont ceux qui minimisent la fonction objectif suivante :

$$F_{obj} = \frac{F_{obj,bulle} + F_{obj,rosée} + F_{obj,comp.crit} + F_{obj,pression.crit}}{n_{bulle} + n_{rosée} + 2 \times n_{crit}} \quad (II-7)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{obj,bulle} = 100 \sum_{i=1}^{n_{bulle}} 0,5 \left( \frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} \right)_i \\ |\Delta x| = |x_{1,exp} - x_{1,cal}| = |x_{2,exp} - x_{2,cal}| \\ F_{obj,rosée} = 100 \sum_{i=1}^{n_{rosée}} 0,5 \left( \frac{|\Delta y|}{y_{1,exp}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,exp}} \right)_i \\ |\Delta y| = |y_{1,exp} - y_{1,cal}| = |y_{2,exp} - y_{2,cal}| \\ F_{obj,comp.crit} = 100 \sum_{i=1}^{n_{crit}} 0,5 \left( \frac{|\Delta x_c|}{x_{c1,exp}} + \frac{|\Delta x_c|}{x_{c2,exp}} \right)_i \\ |\Delta x_c| = |x_{c1,exp} - x_{c1,cal}| = |x_{c2,exp} - x_{c2,cal}| \\ F_{obj,pression.crit} = 100 \sum_{i=1}^{n_{crit}} \left( \frac{|P_{cm,exp} - P_{cm,cal}|}{P_{cm,exp}} \right)_i \end{array} \right. \quad (II-8)$$

$n_{bulle}$ ,  $n_{rosée}$  et  $n_{crit}$  sont respectivement le nombre de points de bulle, le nombre de points de rosée et le nombre de points critiques.  $x_1$  et  $y_1$  sont respectivement la fraction molaire du constituant le plus volatil dans la phase liquide et la fraction molaire du même constituant dans la phase gazeuse. Evidemment,  $x_2 = 1 - x_1$  et  $y_2 = 1 - y_1$ .  $P_{cm}$  est la pression critique du mélange binaire et  $x_{c1}$  est la fraction molaire critique en constituant le plus volatil.

Nous avons choisi d'exprimer les écarts en pourcentage de manière à pouvoir traiter à la fois des données de fractions molaires et des données de pressions critiques. De plus, les points critiques de mélange inclus dans nos bases ont une influence deux fois plus grande qu'un point de bulle ou de rosée sur la fonction objectif car deux écarts interviennent pour un point critique : l'écart à la composition critique et l'écart à la pression critique. Enfin, il est à noter que les écarts en composition sont moyennés sur les deux constituants du mélange de manière à

éviter un impact trop important des points expérimentaux dont la composition est très faible ou très élevée sur les paramètres ajustés. Prenons l'exemple d'un point de rosée expérimental dont la composition serait  $y_{1,exp} = 0,999$ . Que peut-on dire quant à la qualité du modèle si celui-ci donne  $y_{1,calc} = 0,998$  ? Cela dépend de ce que l'on veut. L'écart concernant le constituant 1 sera très faible ( $\Delta y_1 = 0,1\%$ ) tandis que l'écart concernant le constituant 2 sera très grand ( $\Delta y_2 = 100,0\%$ ). Dans ce cas, la fonction objectif que nous avons retenue vaut 50,05%.

Malgré cela, certains binaires fortement asymétriques ( $\text{CO}_2$  – naphtalène par exemple) continuent de présenter des difficultés lors de l'ajustement des paramètres. En effet, pour ce genre de systèmes, les points de rosée expérimentaux à température modérée ont des compositions très élevées ( $y_1 > 0,99$ ). Si ces points de rosée sont majoritaires dans une base de données, la fonction objectif peut alors être assez élevée. Dans ce cas, l'ajustement des paramètres ne se fait, en réalité, que sur les points de rosée de la base puisque l'écart dû aux points de bulle ou aux points critiques est négligeable devant celui des points de rosée. Ce phénomène peut donc entraîner une mauvaise représentation de la courbe de bulle et une mauvaise restitution du lieu des points critiques. Pour limiter ce problème, un point de rosée dont la composition est supérieure à 0,99 ( $y_1 > 0,99$ ) et qui présente un écart supérieur à 75% ( $F_{obj,rosée} > 75\%$ ) est automatiquement exclu du calcul de la fonction objectif globale ( $F_{obj}$ ). Après ajustement de l'ensemble des paramètres, sur les 21917 points de rosée contenus dans les bases, seuls 188 points (soit moins de 0,9%) répondent à ce critère et sont donc exclus du calcul de la fonction objectif.

Dans la plupart des cas, l'ajustement des paramètres a été réalisé par la méthode d'optimisation de Byrd et al. [794,795]. Cette méthode est essentiellement basée sur la méthode quasi-Newton de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno (BFGS) décrite par Fletcher [796]. Cependant, il est à noter que pour certaines bases de données, nous avons eu recours à une méthode beaucoup plus basique, de type essai-erreur, pour effectuer l'ajustement car il apparaissait clairement que la méthode BFGS ne conduisait pas au minimum de la fonction objectif. Ce phénomène peut peut-être s'expliquer par l'existence de nombreux minima locaux.



---

### III. RESULTATS OBTENUS : SYSTEMES BINAIRES

Au cours de ce chapitre, nous dresserons le bilan des résultats obtenus par le modèle PPR78 sur des systèmes binaires. Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les systèmes binaires inclus dans les bases de données seront détaillés. Dans un second temps, nous décrirons les résultats du modèle utilisé de manière prédictive sur des systèmes binaires qui n'étaient pas présents dans les bases de données. Pour certains de ces binaires, les propriétés critiques d'un des corps purs n'étant pas connues, nous discuterons de la combinaison possible d'une méthode de contributions de groupes, pour estimer les propriétés des corps purs ( $T_c$ ,  $P_c$  et  $\omega$ ), et du modèle PPR78.

### III.A. Binaires inclus dans les bases de données

Compte tenu du nombre de systèmes binaires inclus dans les bases de données et du nombre de points expérimentaux traités (voir annexe 3), nous donnerons dans un premier temps les résultats chiffrés de manière globale. Dans un deuxième temps, ces résultats seront illustrés graphiquement mais il va de soit que ces illustrations ne concerneront qu'un nombre limité de mélanges. Néanmoins, nous tenterons de donner une image fidèle des résultats qui peuvent être obtenus en utilisant le modèle PPR78, précédemment décrit.

#### III.A.1. Présentation détaillée des résultats

Pour l'ensemble des points de nos bases de données, la fonction objectif définie par les expressions II-7 et II-8 est  $F_{\text{obj}} = 5,83\%$ .

L'écart moyen concernant la composition de la phase liquide est

$$\Delta \bar{x}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} (|x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{cal}}|)_i}{n_{\text{bulle}}} = 0,016 \text{ et, de plus, } F_{\text{obj, bulle}}/n_{\text{bulle}} = 5,28\%.$$

L'écart moyen concernant la composition de la phase gazeuse est

$$\Delta \bar{y}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} (|y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}}|)_i}{n_{\text{rosée}}} = 0,011 \text{ et, de plus, } F_{\text{obj, rosée}}/n_{\text{rosée}} = 6,72\%.$$

L'écart moyen concernant la composition critique est

$$\Delta \bar{x}_{c1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} (|x_{c1,\text{exp}} - x_{c1,\text{cal}}|)_i}{n_{\text{crit}}} = 0,013 \text{ et, de plus, } F_{\text{obj, comp.crit}}/n_{\text{crit}} = 5,14\%.$$

Enfin, l'écart moyen concernant la pression critique est

$$\Delta \bar{P}_c = \frac{F_{\text{obj, pression.crit}}}{n_{\text{crit}}} = \frac{100 \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \left( \frac{|P_{\text{cm,exp}} - P_{\text{cm,cal}}|}{P_{\text{cm,exp}}} \right)_i}{n_{\text{crit}}} = 3,04\%.$$

Ces résultats indiquent clairement que le modèle PPR78 est un modèle prédictif précis. A titre de comparaison, l'utilisation du modèle de Pénéloux (abordé précédemment) sur l'ensemble des points conduit à une fonction objectif de 10,6%. L'utilisation du modèle PPR78 permet donc d'obtenir des résultats quasiment deux fois meilleurs en ce qui concerne la prévision des ELV. Toutefois, il faut signaler que le modèle de Pénéloux a été développé en prenant en compte des données d'ELV mais aussi des données enthalpiques. Les résultats obtenus par le modèle de Pénéloux correspondent donc à un compromis entre une bonne représentation des ELV et une prévision raisonnable des enthalpies d'excès.

Il faut noter les faibles écarts obtenus entre les points critiques expérimentaux et les points critiques calculés par le modèle PPR78. Nous confirmerons par la suite, par des illustrations graphiques, que les lieux des points critiques sont en général bien restitués par le modèle. On peut également souligner l'homogénéité des

résultats obtenus puisque les écarts sont du même ordre de grandeur qu'il s'agisse des points de bulle, des points de rosée ou des points critiques. C'est un point important car cela signifie que, pour un système donné, la qualité de la représentation du diagramme de phase sera plus ou moins uniforme.

Cependant, ces écarts globaux ne permettent pas de restituer les disparités qui peuvent exister dans la représentation des différents types de mélanges binaires traités. C'est pourquoi, dans le tableau suivant, nous avons défini 11 grandes familles de mélanges pour lesquelles nous détaillons les résultats obtenus.

La première famille est celle des mélanges de deux alcanes linéaires.

La deuxième famille correspond aux mélanges binaires d'alcane dont au moins l'un des deux est un alcane ramifié.

La troisième famille comprend les mélanges benzène – alcanes (linéaires et ramifiés).

La quatrième famille correspond aux mélanges aromatiques (benzène exclu) – alcanes.

La cinquième famille est celle des mélanges de deux molécules aromatiques.

La sixième regroupe les mélanges naphthènes – alcanes (linéaires et ramifiés).

La septième famille contient les mélanges naphthènes – aromatiques.

La huitième correspond aux mélanges de deux naphthènes.

La famille 9 est celle des mélanges CO<sub>2</sub> – alcanes (linéaires et ramifiés).

La famille 10 contient les binaires CO<sub>2</sub> – aromatiques.

Enfin, la onzième famille regroupe les binaires CO<sub>2</sub> – naphthènes.

Le tableau suivant donne les écarts relatifs à chaque famille avec le nombre de systèmes binaires et de points expérimentaux correspondants à chaque famille.

Tableau III.1. Détail des résultats obtenus pour chaque famille de mélanges

Famille	Nombre de		Ecart							
	binaires	points	$\Delta\bar{x}_1$	$\Delta\bar{y}_1$	$\Delta\bar{x}_{c1}$	$\Delta\bar{P}_c / \%$	$F_{\text{obj,bulle}} / \%$	$F_{\text{obj,rosée}} / \%$	$F_{\text{obj,comp.crit}} / \%$	$F_{\text{obj}} / \%$
1	53	13397	0,011	0,009	0,017	4,83	3,69	6,17	6,43	4,75
2	39	2962	0,013	0,014	0,011	1,95	4,17	5,15	1,95	4,61
3	25	5050	0,016	0,013	0,022	6,22	5,27	6,00	6,89	5,60
4	57	4790	0,018	0,013	0,021	25,01	6,06	6,09	6,27	6,10
5	22	2053	0,020	0,017	0,019	0,41	6,59	6,68	6,00	6,45
6	55	3579	0,010	0,009	0,010	2,01	3,33	4,11	3,11	3,50
7	35	4894	0,014	0,013	0,011	1,00	4,47	4,76	3,05	4,53
8	15	363	0,011	0,007	0,006	0,28	3,53	6,27	1,67	3,41
9	26	9822	0,020	0,009	0,011	3,40	6,37	7,86	6,95	6,93
10	17	3688	0,031	0,007	0,010	3,51	9,44	12,15	9,64	10,61
11	8	1713	0,025	0,010	0,005	1,86	7,99	8,89	2,76	8,24
Global	352	52311	0,016	0,011	0,013	3,04	5,28	6,72	5,14	5,83

On peut constater que c'est la famille 8 qui présente la plus basse fonction objectif. Cette famille ne regroupe que des binaires constitués de deux molécules cycliques. Les deux constituants de ces mélanges n'ont donc pas des volatilités très différentes, ce qui explique ces écarts si peu élevés. A l'inverse, c'est logiquement une famille ne présentant que des mélanges dissymétriques (famille 10) voire très dissymétriques qui présente les écarts les plus importants. Les binaires CO<sub>2</sub> – aromatiques sont donc ceux qui sont le moins bien représentés par le modèle.

D'une manière générale, les systèmes dissymétriques sont bien représentés aussi longtemps que la dissymétrie n'entraîne pas une rupture du lieu des points

critiques entre les deux corps purs. Tant que la ligne critique est continue entre les deux corps purs, de bons résultats sont obtenus tandis que les systèmes binaires de type III sont souvent beaucoup moins bien représentés. C'est ce même phénomène qui explique l'écart élevé (25%) à la pression critique pour la famille 4. En effet, on ne trouve que 7 points critiques dans cette famille et parmi ces 7 points, 5 sont relatifs à des binaires contenant du méthane. Ces binaires sont tous de type III et l'écart entre les points critiques expérimentaux et les points critiques calculés est de ce fait relativement élevé. La figure III.1. illustre ce phénomène.

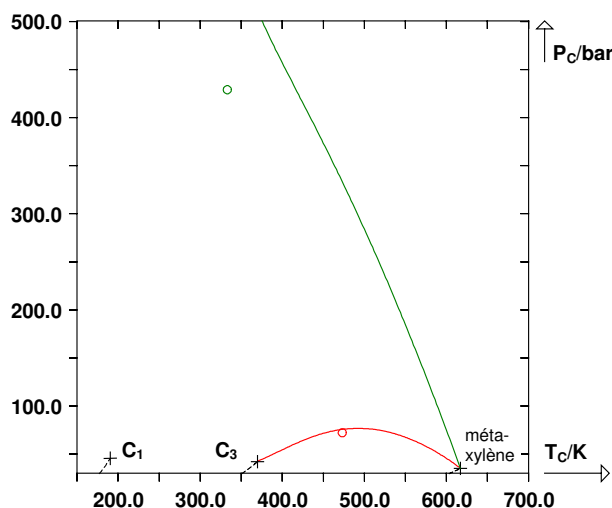


Figure III.1. Lieu des points critiques de deux systèmes : méthane – m-xylène et propane – m-xylène calculés par le modèle PPR78.

L'exemple de la figure III.1. montre clairement les écarts importants observés entre les points critiques expérimentaux et ceux calculés lorsque le lieu des points critiques est discontinu entre les deux corps purs (cas du système 1-13mB.) Alors que l'écart entre la pression critique expérimentale et calculée n'est que de 4,8% dans le cas du système propane – m-xylène qui est de type I ou II, il s'élève à 40,7% dans le cas du système méthane – m-xylène. Nous reviendrons, dans la partie suivante, sur les raisons des difficultés rencontrées pour ce type de système.

### III.A.2. Illustration graphique des résultats

Le tracé des diagrammes de phase permet de se faire une idée plus concrète de la qualité des résultats obtenus. Dans un premier temps, nous allons illustrer les résultats obtenus pour les ELV puis nous aborderons dans un second temps la représentation du lieu des points critiques de plusieurs systèmes pour lesquels des données expérimentales sont disponibles.

#### III.A.2.a. Les équilibres liquide – vapeur

Il est évidemment impossible de montrer l'ensemble des résultats obtenus tant le nombre de points et de systèmes est élevé. Cependant, les résultats suivants constituent un échantillon représentatif des résultats obtenus par le modèle PPR78 pour les systèmes présents dans les bases de données.

Les systèmes constitués de deux alcanes, c'est-à-dire les systèmes appartenant aux familles 1 et 2, sont généralement très bien représentés par le modèle PPR78. Signalons en premier lieu qu'aucun système binaire de type alcane – alcane de la base de données ne présente d'azéotrope. La figure III.2. illustre bien les résultats obtenus pour les systèmes binaires constitués de deux alcanes. La

figure III.2.(a) représente cinq diagrammes de phase isothermes d'un mélange de deux alcanes légers : propane (1) – butane (2). La valeur de la fonction objectif pour les points expérimentaux représentés sur cette figure est  $F_{obj} = 4,06\%$ , ce qui est relativement proche de la valeur obtenue (voir tableau III.1.) pour la famille 1.

A basse température, la courbe de bulle du système propane (1) – butane (2) est une ligne droite, la phase liquide est donc une solution idéale ( $g^E = 0$ ). Des déviations négatives à l'idéalité apparaissent lorsque la température augmente ( $g^E < 0$ ) et la courbe de bulle devient convexe. Ce phénomène est bien reproduit par le modèle. Pour ce système, le  $k_{ij}$  diminue lorsque la température augmente.

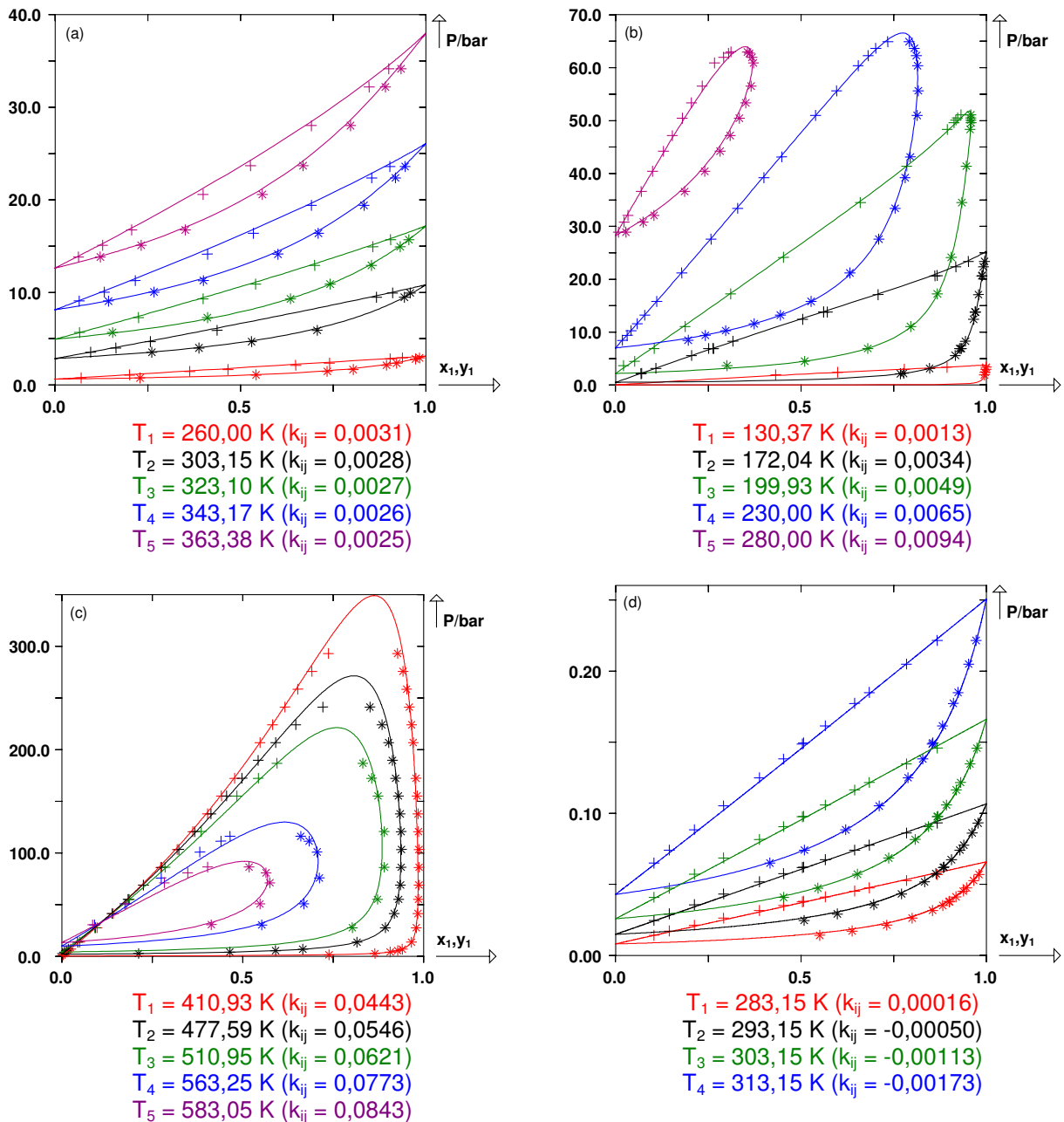


Figure III.2. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 pour quatre systèmes binaires. (a) Système propane (1) – butane (2). (b) méthane (1) – éthane (2). (c) méthane (1) – décane (2). (d) 2,4-diméthylpentane (1) – octane (2). (+) Points de bulle expérimentaux. (\*) Points de rosée expérimentaux. (o) Points critiques expérimentaux. Légende valable pour l'ensemble des graphiques de ce chapitre.



Le système binaire méthane (1) – éthane (2) est parfaitement représenté par le modèle, ce qui peut s'expliquer par le fait que le méthane et l'éthane constituent chacun un groupe élémentaire de la méthode. Pour ce système, le coefficient d'interaction binaire est multiplié par un facteur 7 entre 130 K et 280 K, ce qui justifie l'utilisation d'un  $k_{ij}$  dépendant de la température. La figure III.2.(c) représente les diagrammes isothermes d'un système asymétrique, méthane (1) – décane (2). Comme pour la plupart des systèmes asymétriques, le  $k_{ij}$  est assez élevé et la température a une grande influence sur celui-ci. La phase liquide du système 2,4-diméthylpentane (1) – octane (2) (figure III.2.(d)) est une solution idéale et pour ce système, parfaitement prédit par le modèle PPR78, le  $k_{ij}$  reste très proche de zéro.

Nous allons maintenant aborder les mélanges correspondants à l'extension du modèle aux molécules aromatiques. Lors de cette extension, nous avons notamment rencontré une dizaine de systèmes binaires présentant un azéotrope positif. Ces systèmes présentant un azéotrope positif sont constitués d'une molécule aromatique et d'un alcane linéaire ou ramifié. Il faut noter que, pour l'ensemble des binaires traités, nous n'avons trouvé aucun système présentant une azéotropie négative.

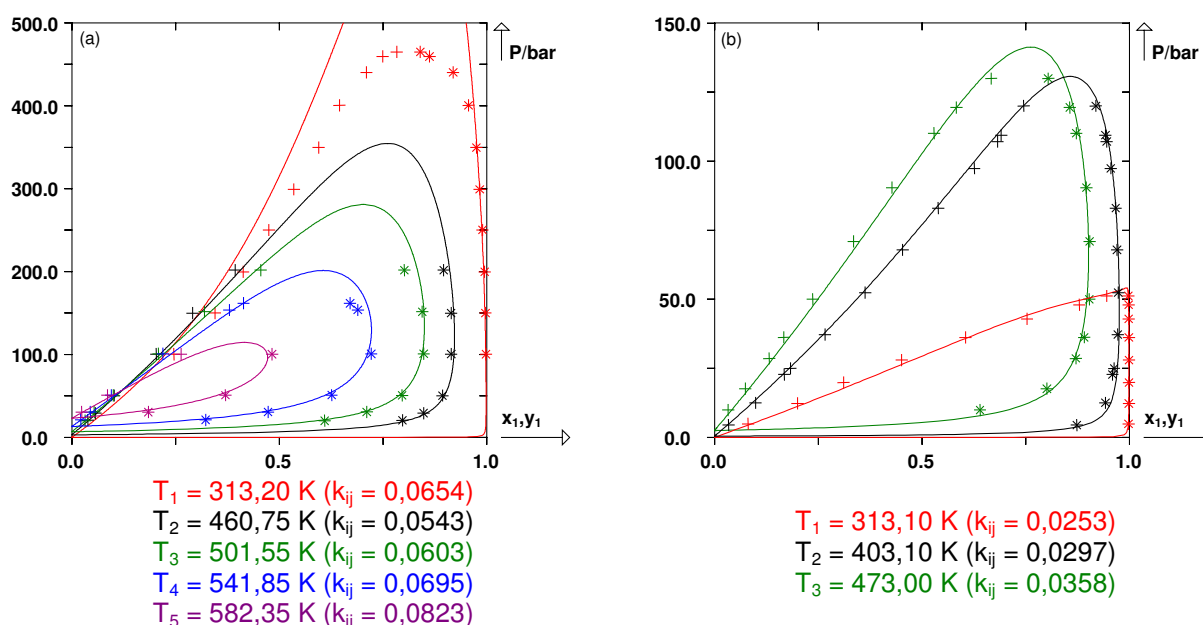


Figure III.3. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux binaires contenant un constituant léger supercritique et un aromatique. (a) méthane (1) – m-xylène (2). (b) éthane (1) – propylbenzène (2).

La figure III.3. regroupe deux systèmes appartenant à la famille 4, précédemment décrite. Cette figure confirme que lorsque le système binaire traité est de type III, les prédictions réalisées à basse température présentent des écarts importants. C'est le cas du système méthane (1) – m-xylène (2) (voir figure III.3.(a) à  $T = 313,20 \text{ K}$ ). A basse température, les pressions critiques sont très importantes et la pente du lieu des points critiques est très élevée. Un écart, même faible, dans la prédiction de cette pente, entraîne une mauvaise représentation du diagramme de phase dans la région critique. Lorsque la température augmente, on se déplace vers le point critique du corps pur le plus lourd et les pressions critiques sont plus modérées, les prédictions s'en trouvent nettement améliorées, même dans la région critique (voir figure III.3.(a) à  $T = 541,85 \text{ K}$  et  $T = 582,35 \text{ K}$ ). Les résultats obtenus pour le système méthane (1) – m-xylène (2) sont comparables à ceux obtenus pour tous les autres systèmes constitués de méthane et d'une molécule aromatique

(méthane – benzène, méthane – toluène, méthane – éthylbenzène...) car ces systèmes sont tous de type III. Nous pouvons donc conclure que l'équation d'état PR78, même avec un  $k_{ij}$  calculé par contributions de groupes et dépendant de la température, n'est pas capable de représenter correctement les systèmes de type III, ce qui explique les résultats peu précis que nous obtenons pour ces systèmes à basse température. Ce phénomène sera également illustré dans la partie concernant la représentation du lieu des points critiques. En revanche, les systèmes asymétriques de type I tels le binaire éthane (1) – propylbenzène (2) (figure III.3.(b)) sont très bien représentés par le modèle, y compris à basse température.

Pour les systèmes de type I, la présence ou non d'un azéotrope n'influence pas la qualité des résultats obtenus. Les systèmes présentant un azéotrope sont bien représentés par le modèle PPR78, comme l'indique la figure III.4 dont les deux systèmes appartiennent à la famille 3.

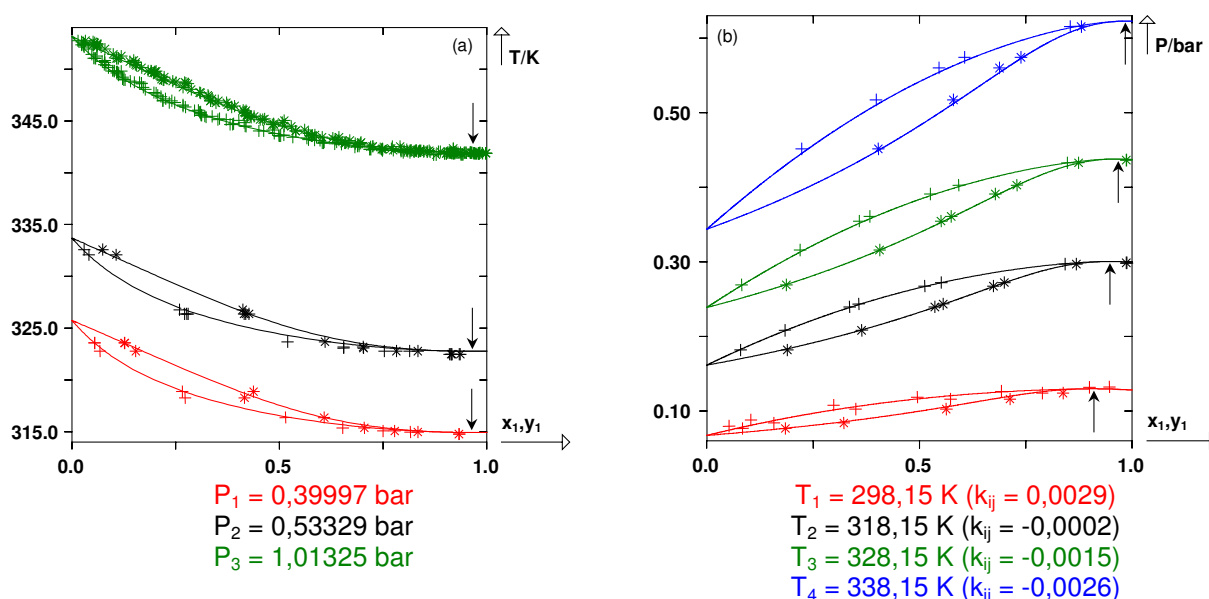


Figure III.4. Courbes de bulle et de rosée calculées par le modèle PPR78 pour deux systèmes présentant une azéotropie positive. (a) hexane (1) – benzène (2). (b) benzène (1) – 2,2,4-triméthylpentane (2). La flèche indique la position de l'azéotrope calculé.

Il est clair que pour ces systèmes, l'emploi d'un  $k_{ij}$  nul ou même indépendant de la température ne peut conduire à une prédiction correcte de la composition azéotrope. Le système benzène (1) – 2,2,4-triméthylpentane (2) (figure III.4.(b)) présente une azéotropie limitée. L'azéotrope ne perdure en effet pas jusqu'à ce qu'il devienne critique et d'après les données expérimentales dont nous disposons, ce mélange ne présente plus d'azéotrope à  $T = 348,15 \text{ K}$ . Ce phénomène est très bien reproduit par le modèle PPR78. On constate aisément sur la figure III.4.(b) le déplacement de la composition azéotrope vers le benzène pur. En fait, l'azéotropie disparaît lorsque la ligne azéotrope intercepte la courbe de vaporisation du benzène dans le plan (P,T). Pour ce système, le  $k_{ij}$  diminue de manière quasiment linéaire en fonction de la température.

Signalons que plusieurs autres systèmes binaires de type benzène – alcane ramifié présentent un azéotrope : il s'agit des mélanges benzène – 2,4-diméthylpentane ; – 2,3-diméthylpentane ; – 3-méthylhexane ; – 2,2,3-triméthylbutane. Enfin, le système o-xylène – nonane présente, lui aussi, un azéotrope positif. Ces binaires sont cités en tant que mélanges azéotropiques car des données expérimentales prouvent qu'ils forment un azéotrope.

La figure III.5. présente les digrammes de phase, à basse pression, de deux systèmes binaires contenant un alcane lourd et une molécule aromatique. Pour ces systèmes, le  $k_{ij}$  est négatif et diminue lorsque la température augmente.

La figure III.6. présente les diagrammes de phase de deux systèmes binaires dont les deux constituants ont des volatilités similaires. Ces deux constituants sont deux molécules aromatiques, ces deux systèmes font donc partie de la famille 5 du tableau III.1. Pour le premier système, benzène (1) – toluène (2), la phase liquide est une solution idéale ( $g^E = 0$ ) et la courbe de bulle est donc une ligne droite en diagramme isotherme. Le  $k_{ij}$  reste ici proche de zéro mais il est multiplié par un facteur 6 entre 313,15 K et 393,15 K (voir figure III.6.(a)).

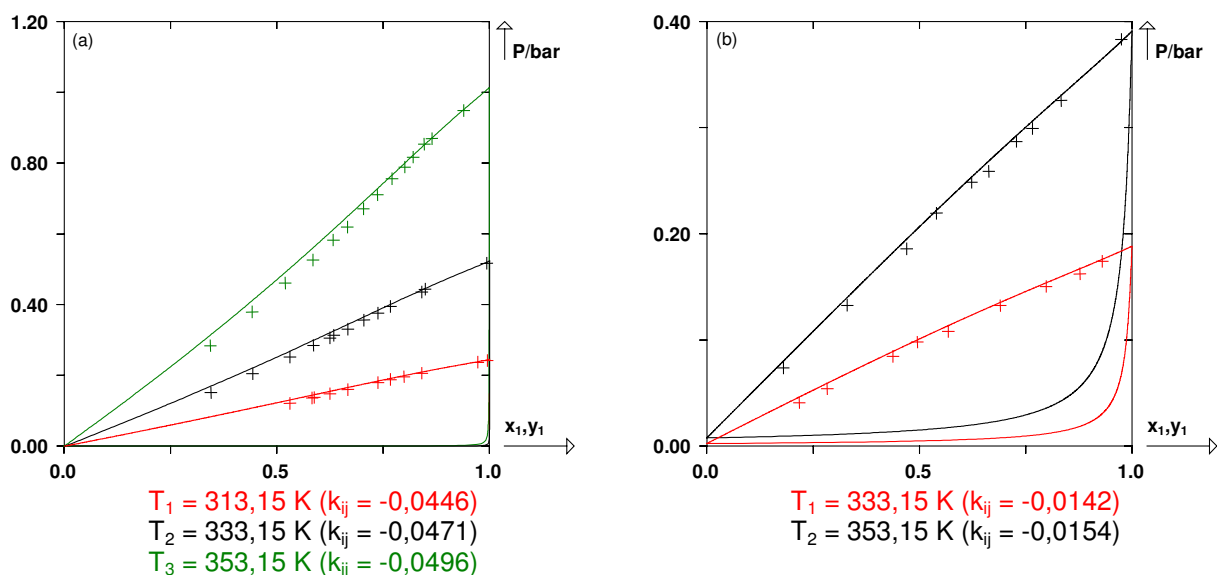


Figure III.5. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant une molécule aromatique et un alcane lourd. (a) benzène (1) – heptadécane (2). (b) toluène (1) – dodécane (2).

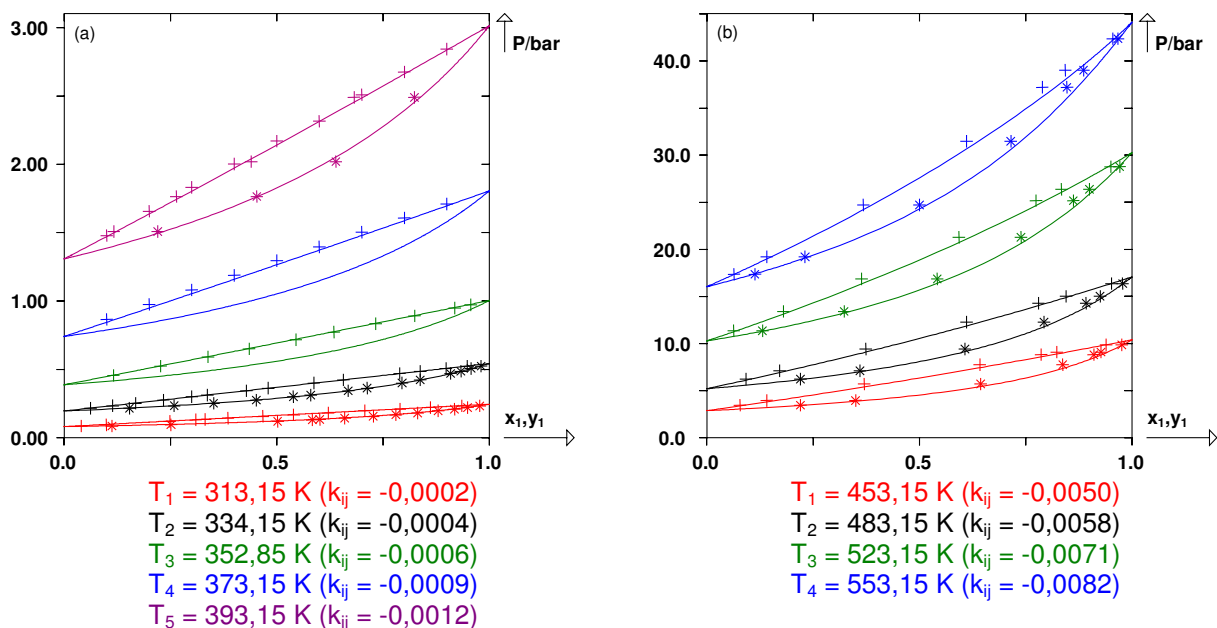


Figure III.6. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 pour deux systèmes binaires contenant deux molécules aromatiques. (a) benzène (1) – toluène (2). (b) benzène (1) – éthylbenzène (2).

Le système benzène (1) – éthylbenzène (2) (figure III.6.(b)) présente des déviations négatives à l'idéalité ( $g^E < 0$ ) bien restituées par le modèle. Le  $k_{ij}$  est ici faiblement négatif.

Les deux systèmes de la figure III.7. contiennent une molécule poly-aromatique. On constate que ces systèmes se comportent de manière classique et sont bien représentés par le modèle. Cette bonne représentation et le manque de données expérimentales nous ont, dans un premier temps, conduit à ne pas faire de distinctions entre les aromatiques ramifiés et les poly-aromatiques. C'est seulement lorsque nous avons étendu le modèle au  $\text{CO}_2$  qu'il fut nécessaire de définir un groupe spécifique aux poly-aromatiques (groupe 9).

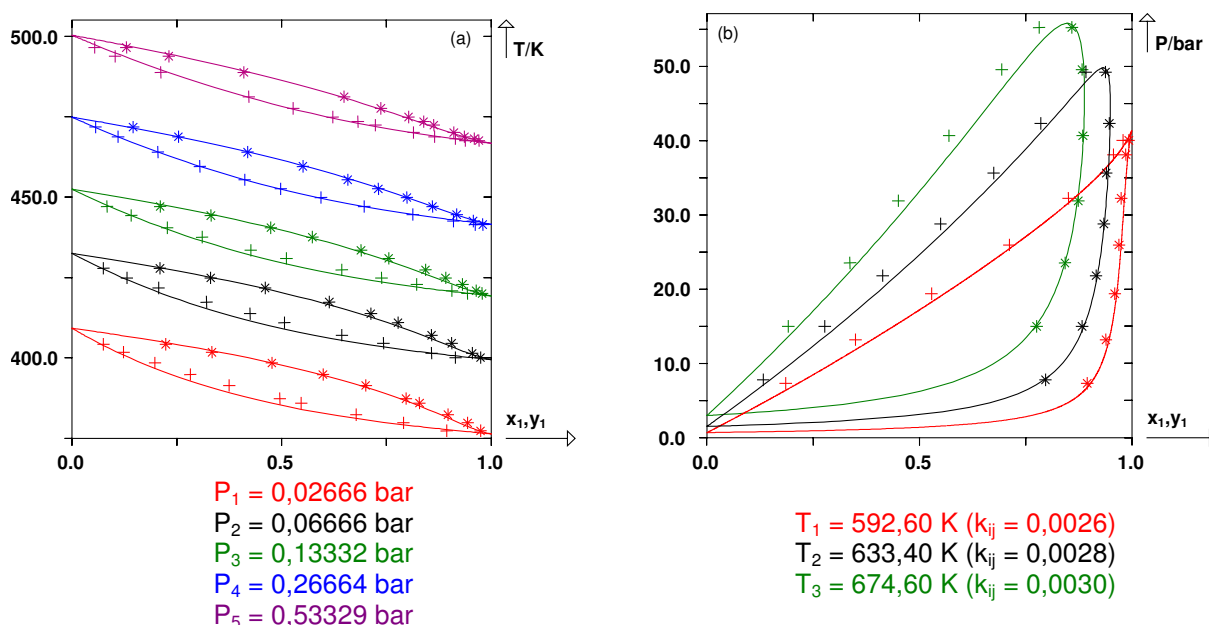


Figure III.7. Courbes de bulle et de rosée calculées par le modèle PPR78 de deux mélanges contenant une molécule poly-aromatique. (a) naphthalène (1) – tétradécane (2). (b) toluène (1) – phénanthrène (2).

Nous allons maintenant détailler quelques diagrammes de phase de systèmes binaires constitués d'au moins une molécule cyclique. Lors de l'extension du modèle aux naphtés, nous avons tout d'abord mis à part les mélanges binaires de deux composés naphténiques non ramifiés. En effet, comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, le concept de contributions de groupes est perdu pour ces systèmes puisque le mélange n'est constitué que d'un seul groupe, le groupe 10 ( $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ ). Ces mélanges nous permettent de tester la capacité de l'équation II-6 à prédire le  $k_{ij}$  dont il est intéressant de noter qu'il reste dépendant de la température du mélange. Les deux systèmes de la figure III.8. sont deux exemples de ces binaires uniquement constitués de molécules cycliques non ramifiées. Ils font partie de la famille 8 pour laquelle nous obtenons les meilleurs résultats. Pour ces systèmes, la phase liquide est généralement très proche de l'idéalité et le  $k_{ij}$  est toujours négatif.

La figure III.9. présente les résultats obtenus pour des systèmes constitués d'un alcane léger et d'une molécule cyclique (famille 6). Ces systèmes sont bien représentés par le modèle jusque dans la région critique à l'exception des systèmes contenant du méthane à basse température. Comme précédemment, cela s'explique par le fait que ces systèmes sont généralement de type III.

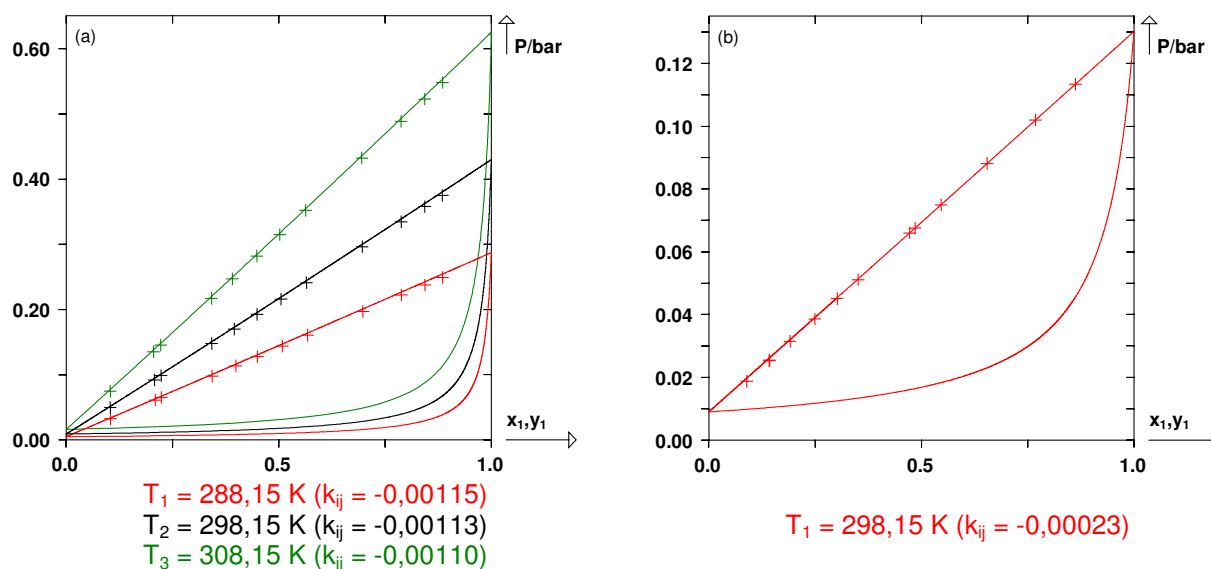


Figure III.8. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires constitués de molécules cycliques non ramifiées. (a) cyclopentane (1) – cyclooctane (2). (b) cyclohexane (1) – cyclooctane (2).

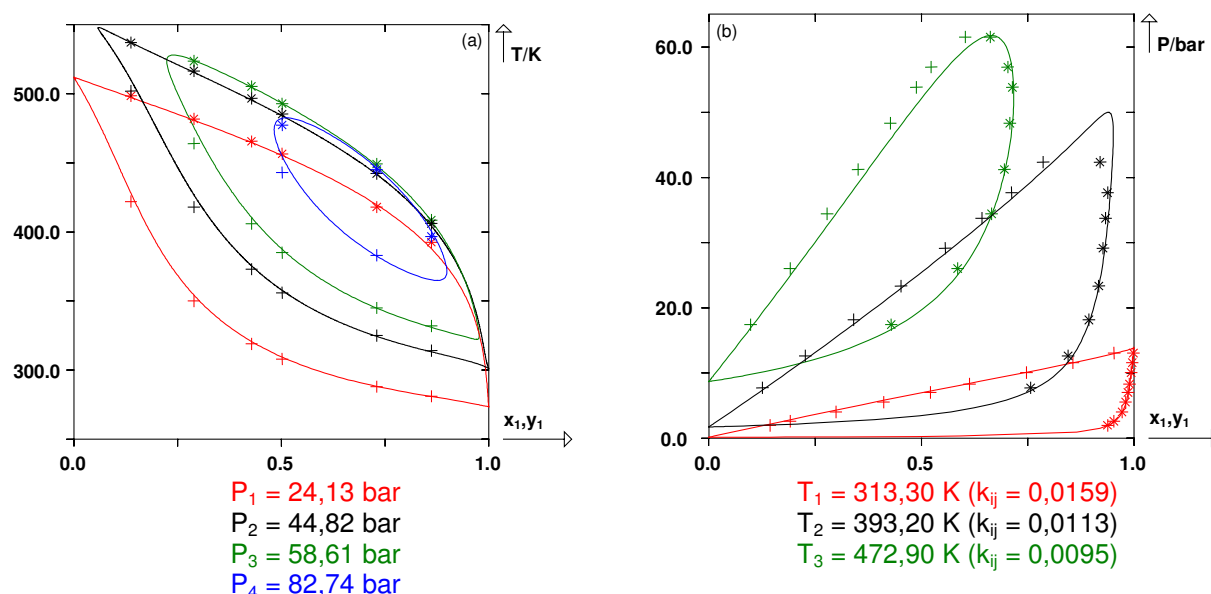


Figure III.9. Courbes de bulle et de rosée calculées par le modèle PPR78 de deux binaires constitués d'un alcane léger et d'une molécule cyclique. (a) éthane (1) – cyclohexane (2). (b) propane (1) – méthylcyclohexane (2).

La figure III.10. présente les diagrammes de phase de deux systèmes constitués de cyclohexane et d'un alcane (famille 6) sous basse pression. Pour ces deux systèmes, la phase liquide est une solution idéale. Pour de tels systèmes, le  $k_{ij}$  est toujours négatif et ne varie que faiblement avec la température.

Les systèmes présentés figure III.11. sont constitués de benzène et d'une molécule cyclique et font donc partie de la famille 7. Ils présentent des déviations positives à l'idéalité tandis que le  $k_{ij}$  est positif. Les deux systèmes présentés figure III.12. contiennent eux aussi du benzène mais à la différence des deux systèmes précédents, ceux-ci présentent un azéotrope positif.

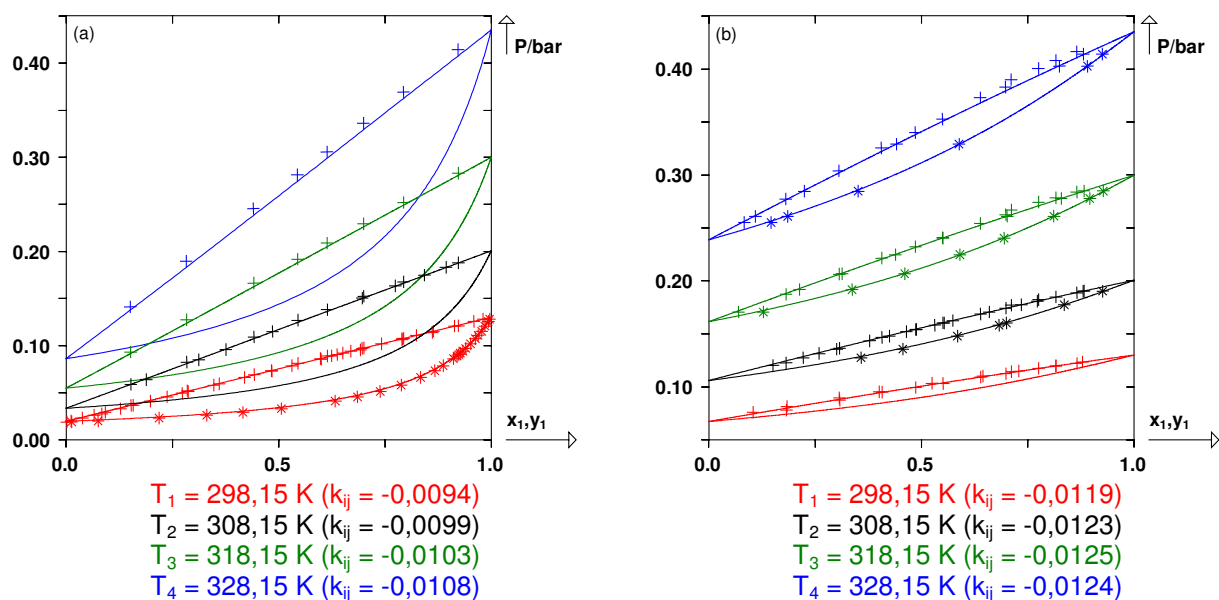


Figure III.10. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux mélanges constitués d'un alcane et d'une molécule cyclique ayant des volatilités similaires. (a) cyclohexane (1) – octane (2). (b) cyclohexane (1) – 2,2,4-triméthylpentane (2).

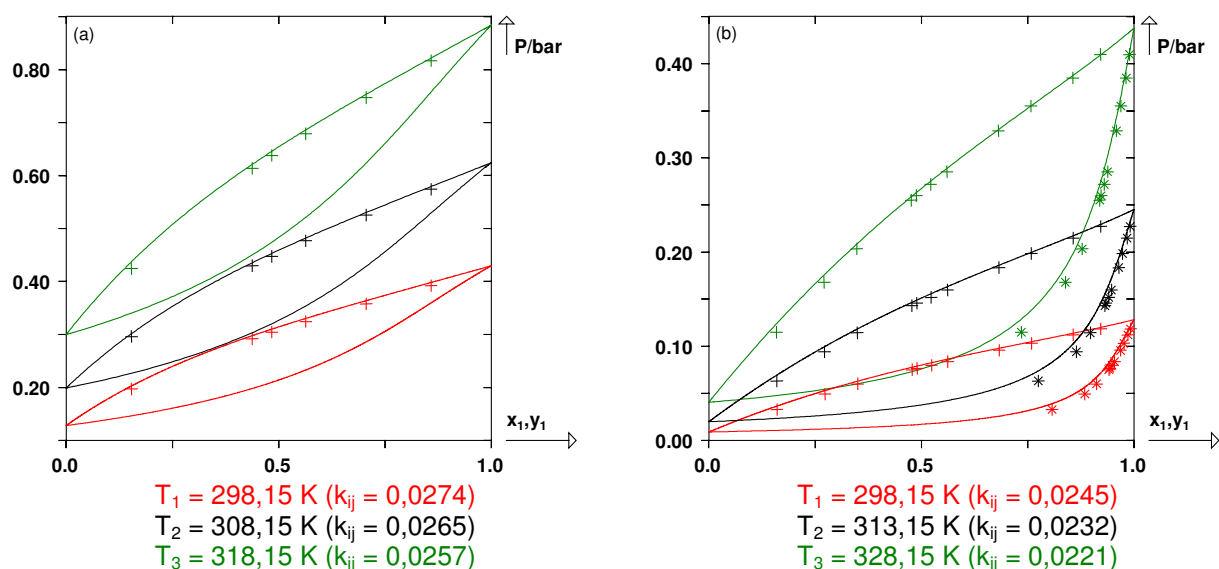


Figure III.11. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux mélanges binaires constitués de benzène et d'une molécule cyclique. (a) cyclopentane (1) – benzène (2). (b) benzène (1) – cyclooctane (2).

Concernant l'extension du modèle aux composés naphéniques, les deux seuls systèmes pour lesquels nous disposons de données azéotropiques expérimentales sont les deux mélanges de la figure III.12. Signalons que le système benzène – cyclohexane, qui a été expérimentalement étudié sur une large gamme de températures et de pressions, présente un point de Bancroft. De plus, l'azéotrope positif disparaît lorsque la ligne azéotropique intercepte le lieu des points critiques, c'est-à-dire lorsque l'azéotrope devient critique. Ce système présente donc une azéotropie absolue.

Nous reviendrons en détail sur la forme du lieu des points critiques des deux systèmes de la figure III.12. dans la partie suivante car ils sont intéressants d'un point de vue théorique.

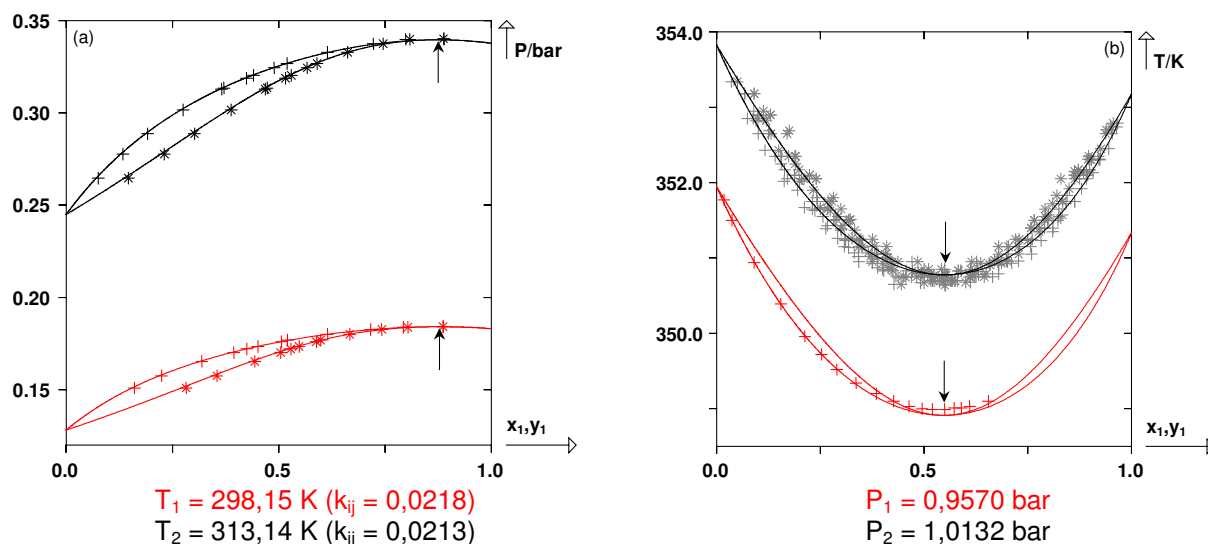


Figure III.12. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux binaires constitués de benzène et d'une molécule cyclique et présentant un azéotrope. (a) méthylcyclopentane (1) – benzène (2). (b) benzène (1) – cyclohexane (2). La flèche indique la position de l'azéotrope calculé.

La figure III.13. rassemble les diagrammes de phase de deux systèmes constitués de cyclohexane et d'une molécule aromatique substituée (famille 7). Pour ces systèmes, le  $k_{ij}$  est positif et diminue légèrement avec la température.

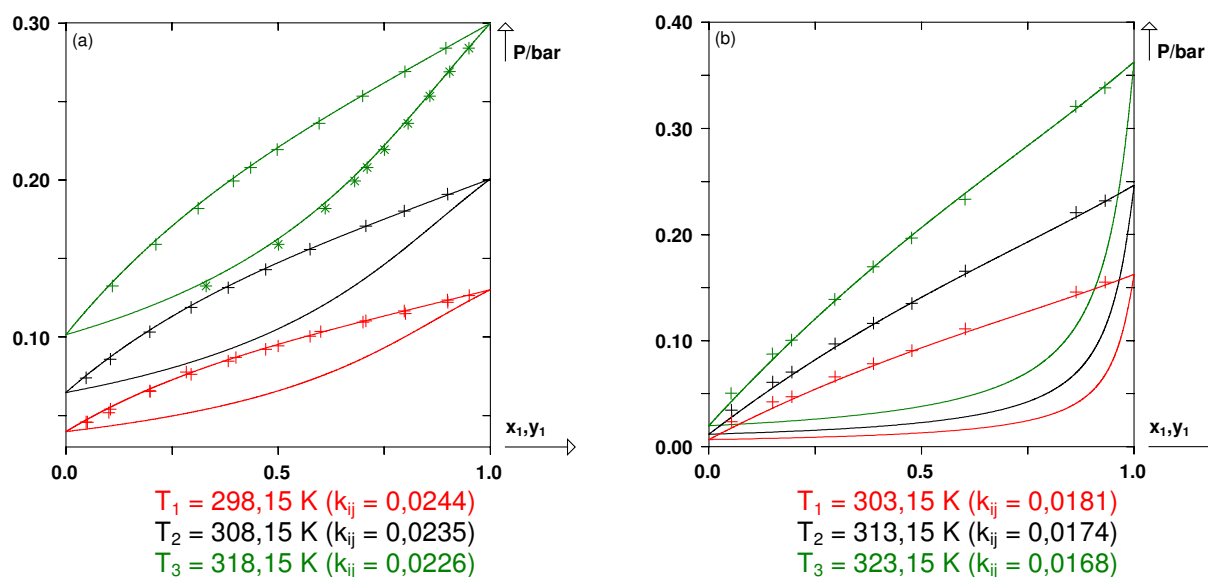


Figure III.13. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux binaires constitués de cyclohexane et d'un aromatique substitué. (a) cyclohexane (1) – toluène (2). (b) cyclohexane (1) – propylbenzène (2).

Les deux systèmes de la figure III.14. contiennent un composé poly-cyclique. Une fois encore, le binaire contenant du méthane est mal représenté dans la région critique à basse température tandis que la représentation s'améliore sensiblement à plus haute température. Pour ce système, le  $k_{ij}$  est élevé et diminue nettement avec la température. Le second binaire se comporte de manière simple et est bien représenté par le modèle.

Compte tenu du faible nombre de données expérimentales pour des systèmes contenant une molécule poly-cyclique, nous n'avons pas défini de groupe spécifique pour ces composés.

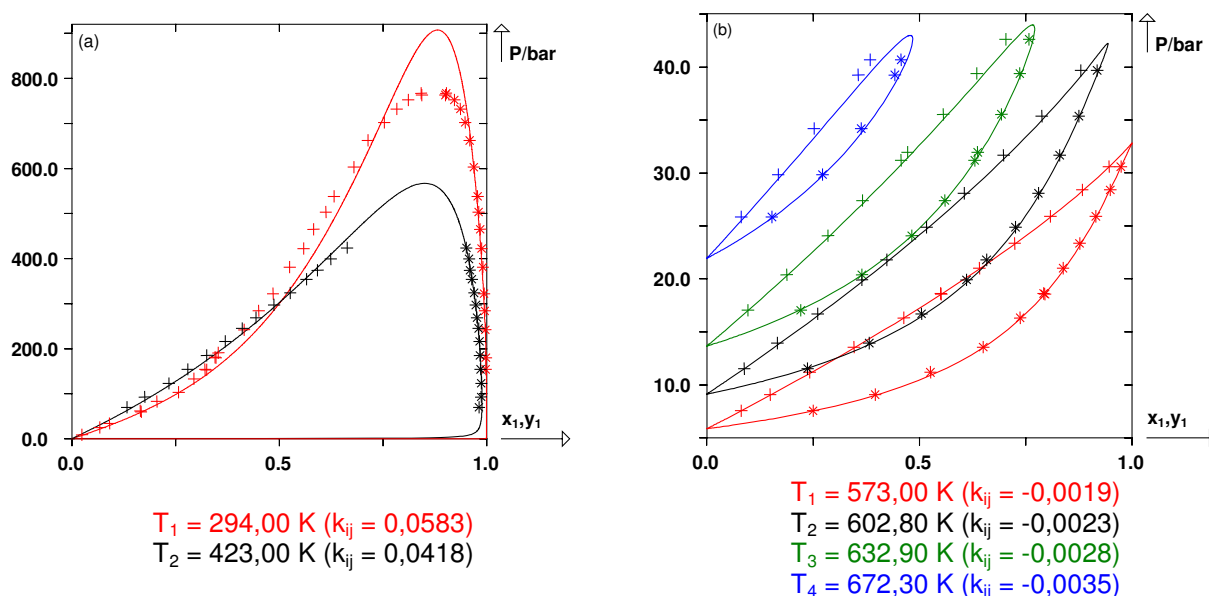


Figure III.14. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 pour deux mélanges binaires contenant une molécule poly-cyclique. (a) méthane (1) – cis-décaline (2). (b) toluène (1) – tétraline (2).

Nous allons terminer cette partie par la description de résultats obtenus pour des systèmes binaires contenant du  $\text{CO}_2$  (groupe 12) qui fut le dernier groupe ajouté au modèle.

Globalement, le comportement des mélanges binaires constitués de  $\text{CO}_2$  et d'un alcane linéaire jusqu'au undécane est très bien représenté par le modèle PPR78. Pour ces systèmes, il existe une quantité très importante de données expérimentales d'ELV. Pour les systèmes contenant un alcane linéaire plus long que le undécane, les résultats obtenus se dégradent puisque, pour ces systèmes, le lieu des points critiques n'est plus continu entre les deux corps purs. Cette dégradation des résultats sera abordée en détail dans la partie consacrée aux lieux des points critiques.

La figure III.15. rassemble les diagrammes de phase isothermes du système binaire méthane –  $\text{CO}_2$  (famille 9). Pour ce système, le  $k_{ij}$  augmente en fonction de la température et passe de 0,093 pour une température de 191,20 K à 0,108 pour une température de 283,15 K. Ces valeurs élevées de coefficient d'interaction binaire sont rencontrées pour la quasi-totalité des systèmes contenant du  $\text{CO}_2$ . Nous verrons que le  $k_{ij}$  est souvent supérieur à 0,1 et même parfois à 0,2 pour certains binaires. Pour ces systèmes, il semble évident que l'emploi d'un  $k_{ij}$  nul conduirait à de très mauvaises représentations des diagrammes de phase.

Le seul système binaire de la base de données contenant du  $\text{CO}_2$  et présentant un azéotrope (positif) est évidemment le système  $\text{CO}_2$  – éthane, qui appartient à la famille 9, représenté figure III.16. Rappelons ici que ce système fut étudié pour la première fois à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par J.P. Kuenen [577] et qu'il a ensuite été étudié par de nombreux auteurs. Le système  $\text{CO}_2$  – éthane est l'exemple typique d'un système présentant un azéotrope permanent. Le lieu des points critiques de ce système présente un minimum relativement prononcé en température (voir suite de ce chapitre). Cette fois, le  $k_{ij}$  diminue lentement avec la température.



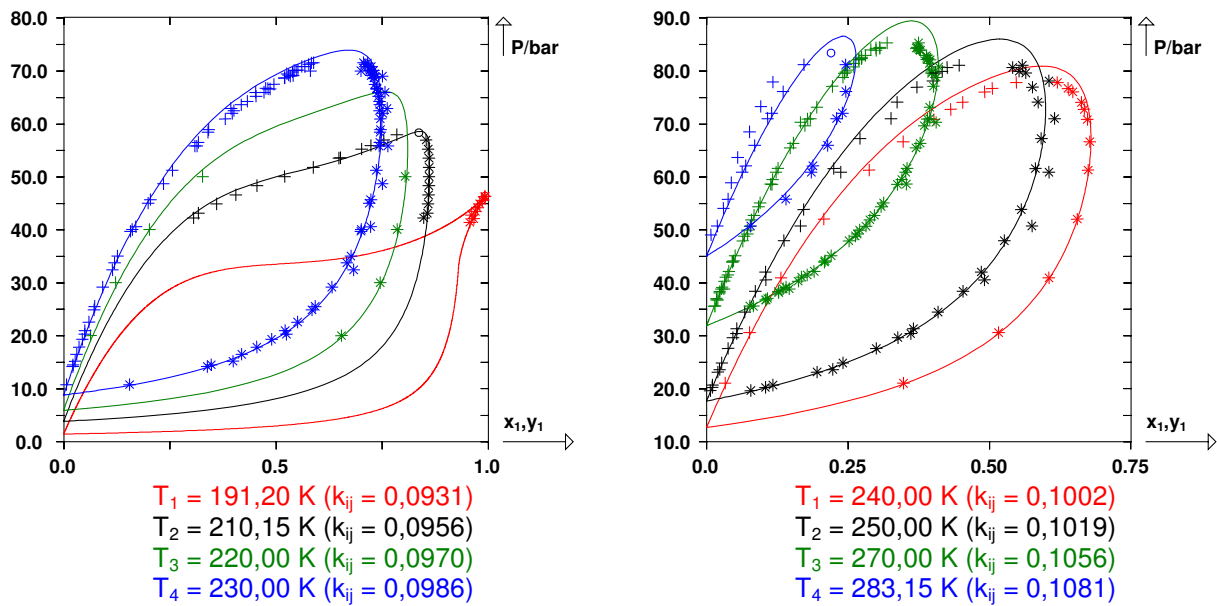


Figure III.15. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire méthane (1) – CO<sub>2</sub> (2) à huit températures différentes.

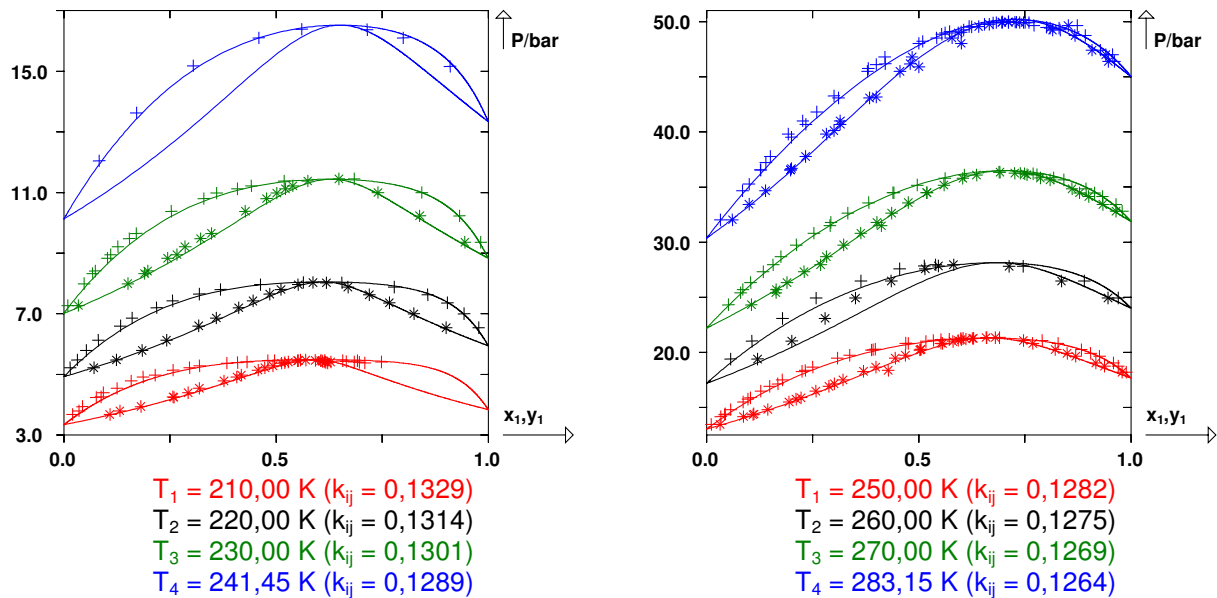


Figure III.16. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – éthane (2) à huit températures différentes.

Les figures III.17. à III.21. rassemblent des résultats obtenus pour des systèmes de la famille 9.

Les figures III.17., III.18., III.19. et III.20. montrent les résultats obtenus pour des systèmes binaires CO<sub>2</sub> – alcanes linéaires (du propane au décane). Pour l'ensemble de ces systèmes, de bons résultats sont obtenus. La région critique est très bien représentée même si l'on peut constater que pour le système CO<sub>2</sub> – décane, la pression critique est légèrement surestimée par le modèle (voir figure III.20.). Comme nous l'avons signalé précédemment, les valeurs de  $k_{ij}$  sont élevées (supérieures à 0,1 pour ces systèmes) et faiblement dépendantes de la température.

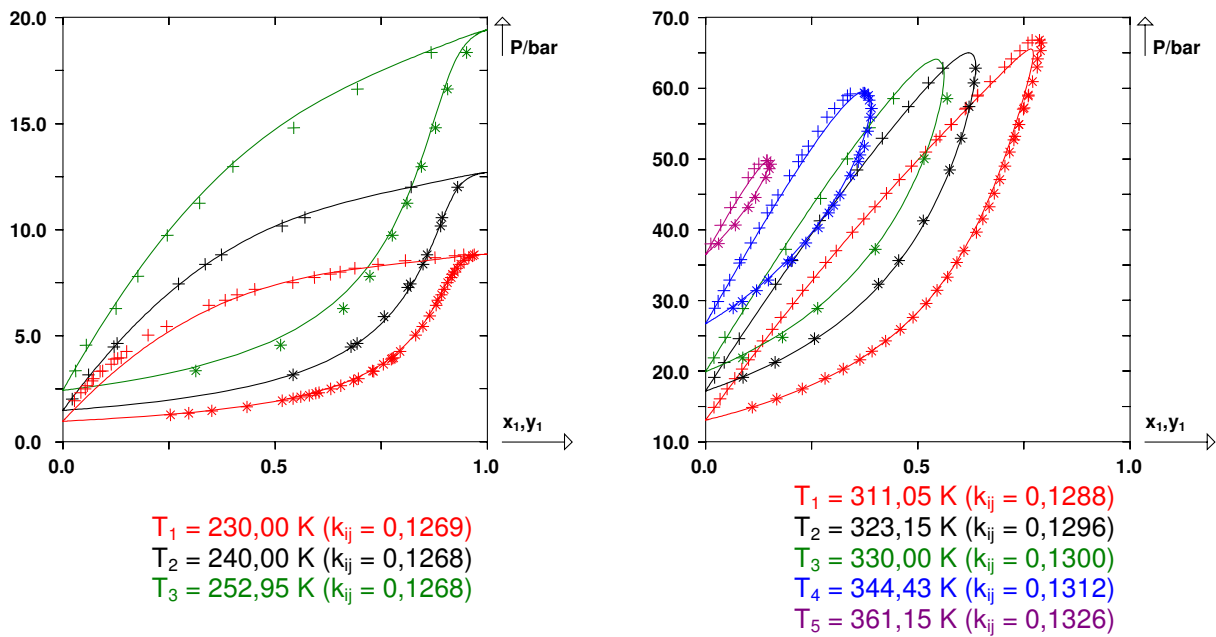


Figure III.17. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – propane (2) à huit températures différentes.

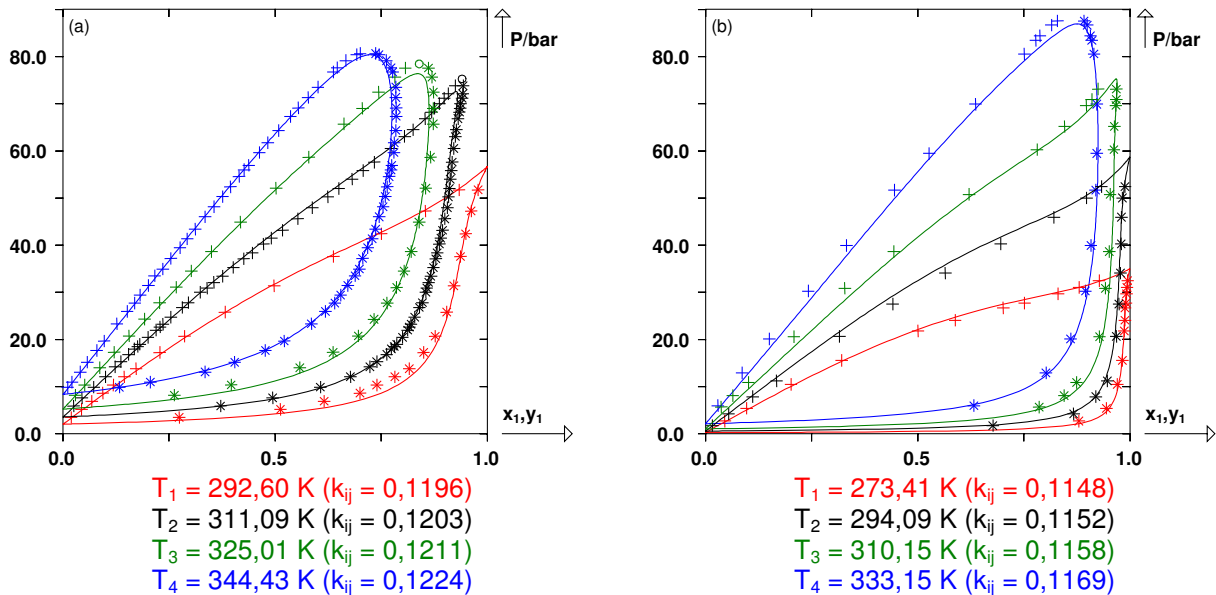


Figure III.18. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes. (a) CO<sub>2</sub> (1) – butane (2). (b) CO<sub>2</sub> (1) – pentane (2).

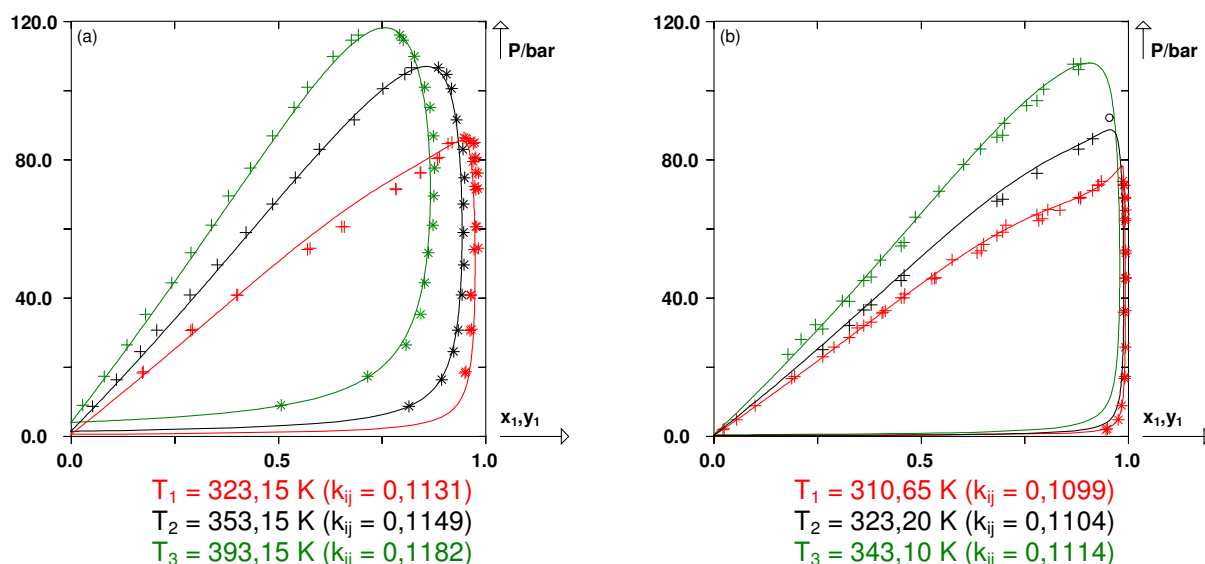


Figure III.19. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes. (a) CO<sub>2</sub> (1) – hexane (2). (b) CO<sub>2</sub> (1) – heptane (2).

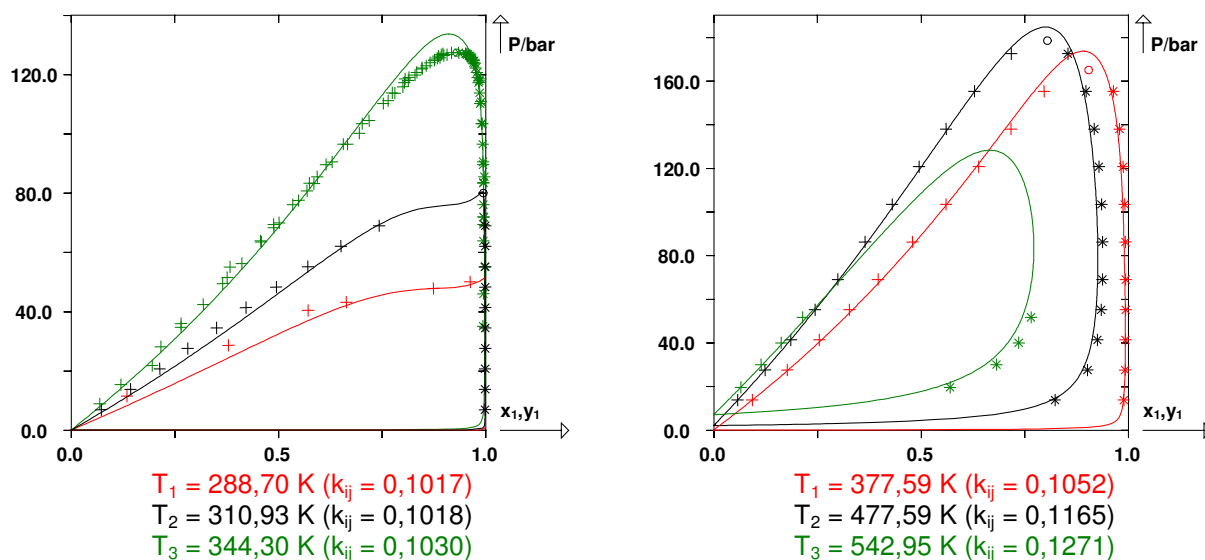


Figure III.20. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – décane (2) à six températures différentes.

De bons résultats sont également obtenus pour les systèmes CO<sub>2</sub> – alcanes ramifiés, ce qui n'est pas étonnant car ces systèmes présentent tous des lieux des points critiques continus entre les deux corps purs. La figure III.21. illustre ces résultats pour deux systèmes binaires. Dans le cas du système CO<sub>2</sub> – 2-méthylpropane, la dépendance du  $k_{ij}$  par rapport à la température est marquée puisque celui-ci passe d'environ 0,13 à 0,08 entre 250 K et 383 K. L'emploi d'un coefficient d'interaction binaire constant quelle que soit la température du mélange pour représenter ce type de système conduirait donc à des résultats nettement moins bons.

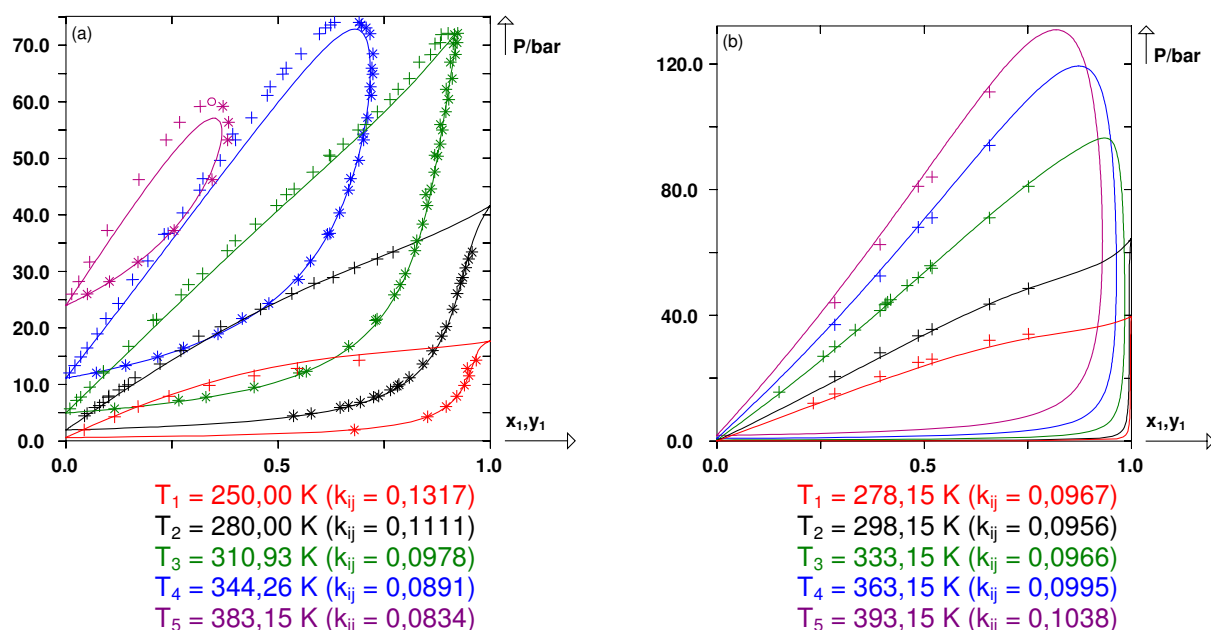


Figure III.21. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant du CO<sub>2</sub> et un alcane ramifié. (a) CO<sub>2</sub> (1) – 2-méthylpropane (2). (b) CO<sub>2</sub> (1) – 2,2,4-triméthylpentane (2).

Les figures III.22. à III.24. illustrent bien la qualité plus que moyenne des résultats obtenus pour les systèmes CO<sub>2</sub> – aromatique qui sont les systèmes de la famille 10, famille pour laquelle nous obtenons, de manière assez nette, les moins bons résultats (voir tableau III.1.).

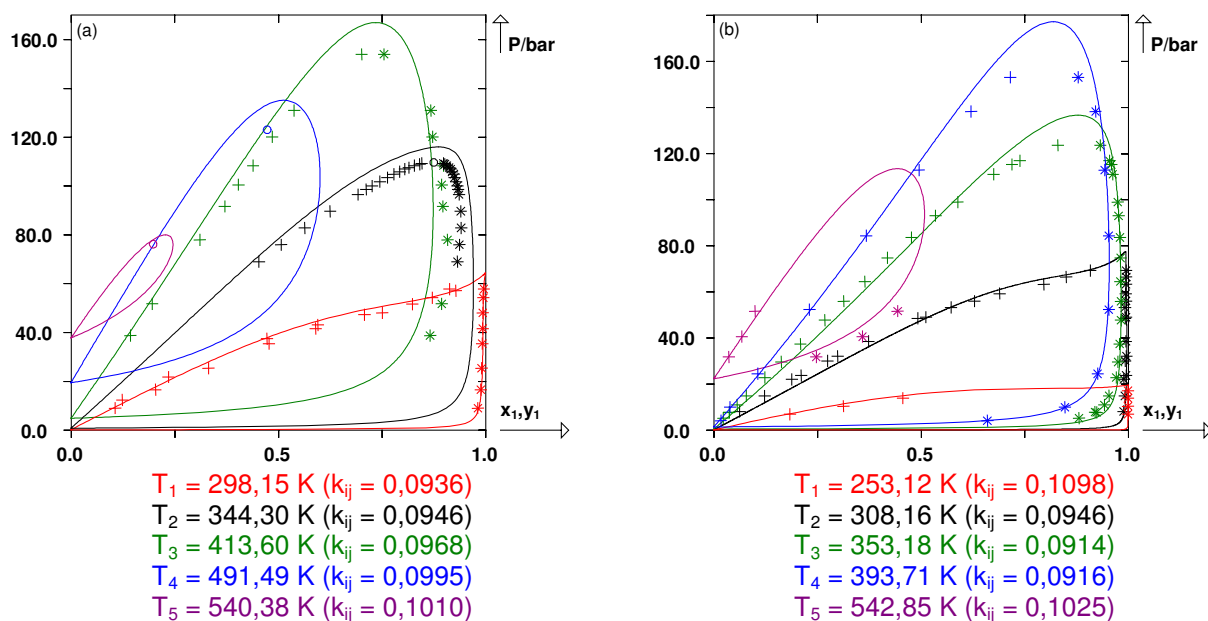


Figure III.22. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant du CO<sub>2</sub> et un composé aromatique. (a) CO<sub>2</sub> (1) – benzène (2). (b) CO<sub>2</sub> (1) – toluène (2).

Pour les systèmes CO<sub>2</sub> – benzène et CO<sub>2</sub> – toluène (figure III.22.), on constate que la pression critique est systématiquement surévaluée par le modèle PPR78 malgré le fait que ces systèmes soient de type I ou II. Le k<sub>ij</sub> n'est que peu dépendant de la température pour ces deux binaires.

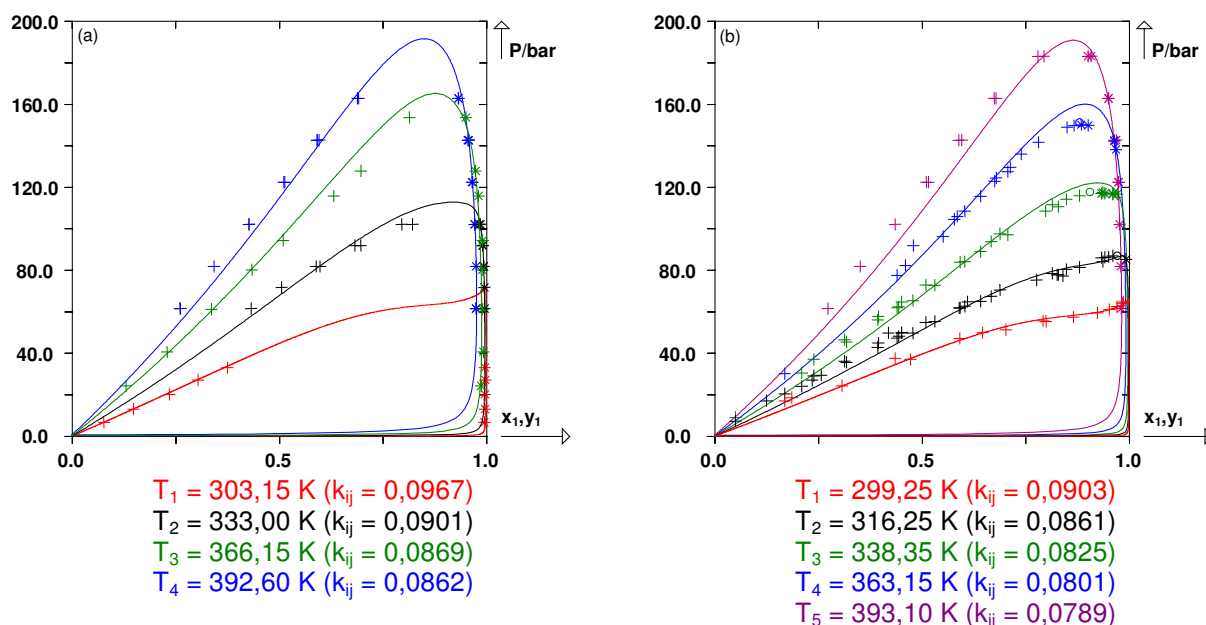


Figure III.23. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant du  $\text{CO}_2$  et un composé aromatique. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – m-xylène (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – isopropylbenzène (2).

Les deux systèmes de la figure III.23. sont relativement bien représentés par le modèle même si on remarque à nouveau une légère surestimation de la pression critique par le modèle. Cette fois, le  $k_{ij}$  décroît lorsque la température augmente.

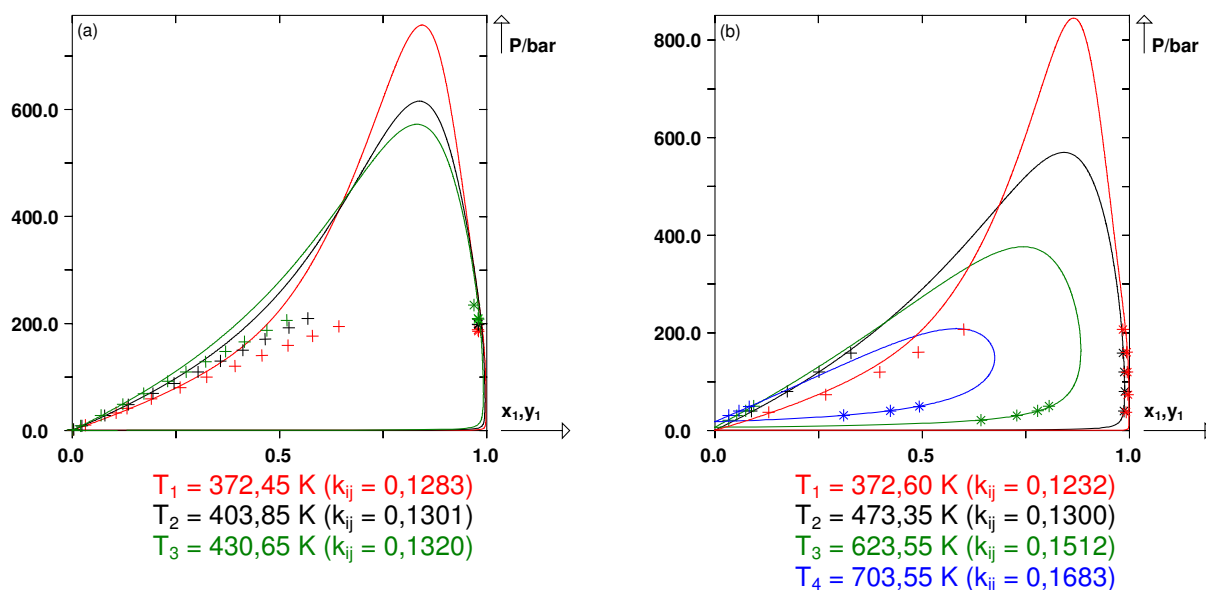


Figure III.24. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant du  $\text{CO}_2$  et un composé poly-aromatique. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – naphthalène (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – 1-méthyl-naphthalène (2).

Les systèmes constitués de  $\text{CO}_2$  et d'une molécule poly-aromatique sont les systèmes les moins bien représentés. Cela est essentiellement dû au fait qu'ils sont tous de type III. La figure III.24. prouve que ces systèmes ne sont correctement représentés qu'à haute température, lorsque l'on s'approche du point critique du composé poly-aromatique pur. Aux températures modérées ou basses, les pressions critiques sont toujours fortement surestimées pour ces systèmes.

Compte tenu des écarts importants obtenus pour ces systèmes, c'est à ce stade de l'étude que nous avons choisi d'introduire le groupe spécifique aux molécules poly-aromatiques (groupe 9 =  $C_{\text{polyaro}}$ ) qui présentent, au minimum, deux cycles aromatiques accolés. En séparant les binaires  $\text{CO}_2$  – aromatiques des binaires  $\text{CO}_2$  – poly-aromatiques, l'objectif était d'obtenir les meilleurs résultats possibles pour les premiers et les seconds. Cependant, même si cette décision a entraîné une amélioration des résultats, ces systèmes sont restés les moins bien représentés de tous.

Pour terminer cette partie dédiée à la présentation des résultats du modèle PPR78 pour le calcul des ELV de systèmes inclus dans les bases, observons quelques résultats concernant la dernière famille que nous avons définie : la famille 11 qui rassemble les binaires formés de  $\text{CO}_2$  et d'une molécule cyclique (naphtène).

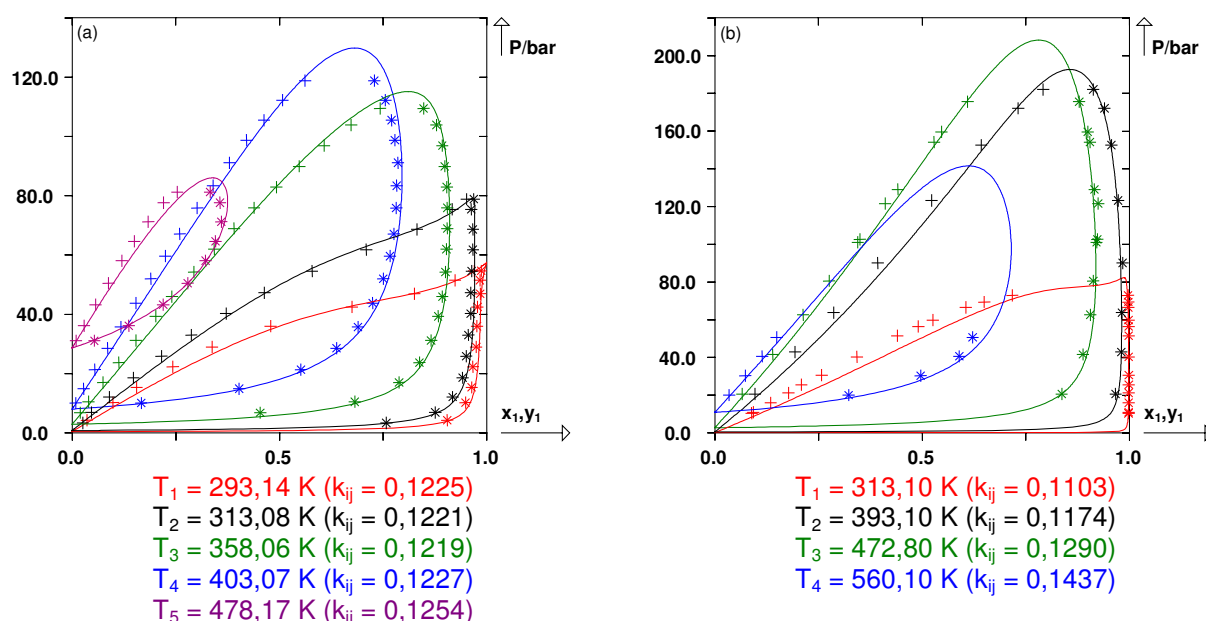


Figure III.25. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 de deux systèmes binaires contenant du  $\text{CO}_2$  et une molécule cyclique. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – cyclopentane (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – propylcyclohexane (2).

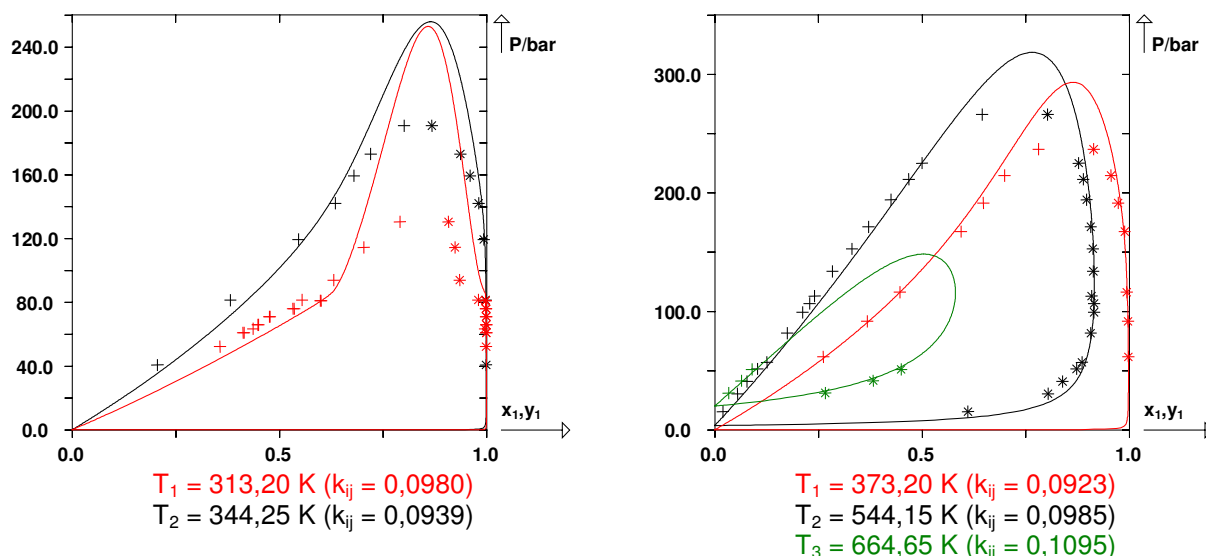


Figure III.26. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire  $\text{CO}_2$  (1) – tétraline (2) à cinq températures différentes.

Pour les systèmes comprenant un composé naphtéinique, il en va de même que pour ceux comprenant un alcane ou une molécule aromatique. Les résultats sont bons, voire très bons lorsque le système binaire est de type I ou II (systèmes de la figure III.25.) tandis qu'ils se dégradent pour les systèmes de type III (système  $\text{CO}_2$  – tétraline de figure III.26.).

Après les ELV, nous allons maintenant observer comment le modèle PPR78 restitue le lieu des points critiques des systèmes binaires contenus dans les bases de données.

### III.A.2.b. Lieux des points critiques

Dans cette partie, nous nous efforcerons de montrer que le modèle PPR78 permet d'atteindre une très bonne restitution du lieu des points critiques des systèmes binaires lorsque ceux-ci sont continus entre les deux corps purs, c'est-à-dire des systèmes de type I ou II d'après la classification de Van Konynenburg et Scott [40]. A l'inverse, nous montrerons les limites de l'utilisation d'un tel modèle pour des systèmes plus complexes, notamment de type III.

Bien sur, seuls les lieux des points critiques pour lesquels nous disposons de données expérimentales seront décrits. Mais grâce, notamment, à l'important travail de W.B. Kay, nous disposons d'un nombre significatif de données critiques expérimentales d'excellentes qualités. Certains lieux des points critiques feront l'objet d'une description détaillée s'ils présentent un intérêt théorique particulier.

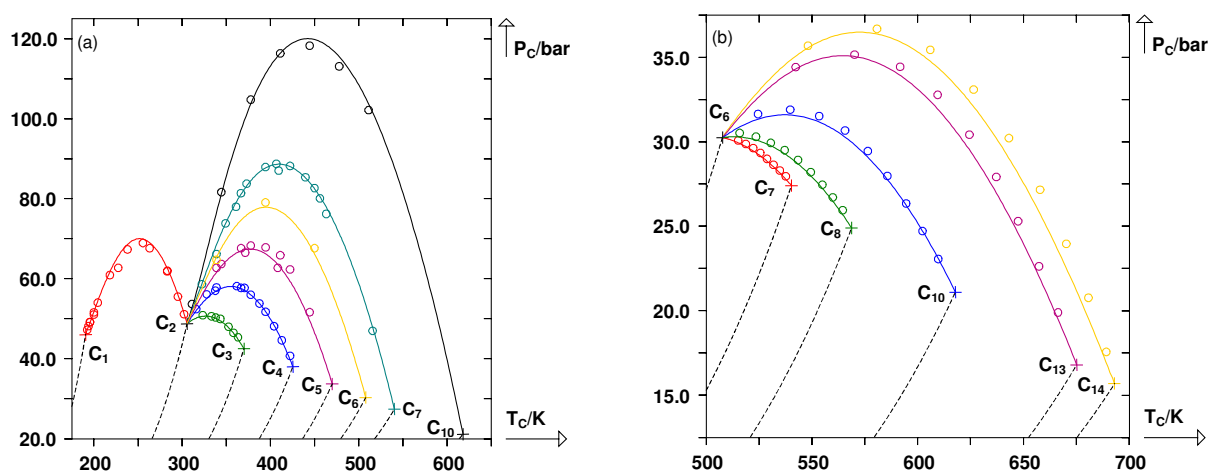


Figure III.27. Prédiction du lieu des points critiques de 12 systèmes binaires par le modèle PPR78. (a) éthane – alcane (du méthane au décane). (b) hexane – alcane (de l'heptane au tétradécane). (Traits pleins) Courbes calculées avec le modèle PPR78. (Pointillés) Courbes de vaporisation des corps purs calculées par l'équation d'état PR78. (+) Points critiques des corps purs. (o) Points critiques expérimentaux. Légende valable pour l'ensemble des figures suivantes.

Quelques points critiques expérimentaux de la figure III.27. avaient été omis lors de la constitution des bases de données. Ils proviennent de la référence [797]. Les lieux des points critiques, de type alcane – alcane, représentés figure III.27. sont tous continus entre les deux corps purs, ce qui signifie qu'ils sont de type I ou II. Pour ces systèmes, la prédiction par le modèle PPR78 est tout à fait remarquable. Ces lignes critiques passent quasiment toutes par un maximum en pression, ce qui est un phénomène très courant pour les mélanges de deux alcanes. Il est notable que ce maximum en pression est parfaitement localisé par le modèle.

Intéressons nous maintenant aux lieux des points critiques de systèmes binaires contenant au moins une molécule aromatique.

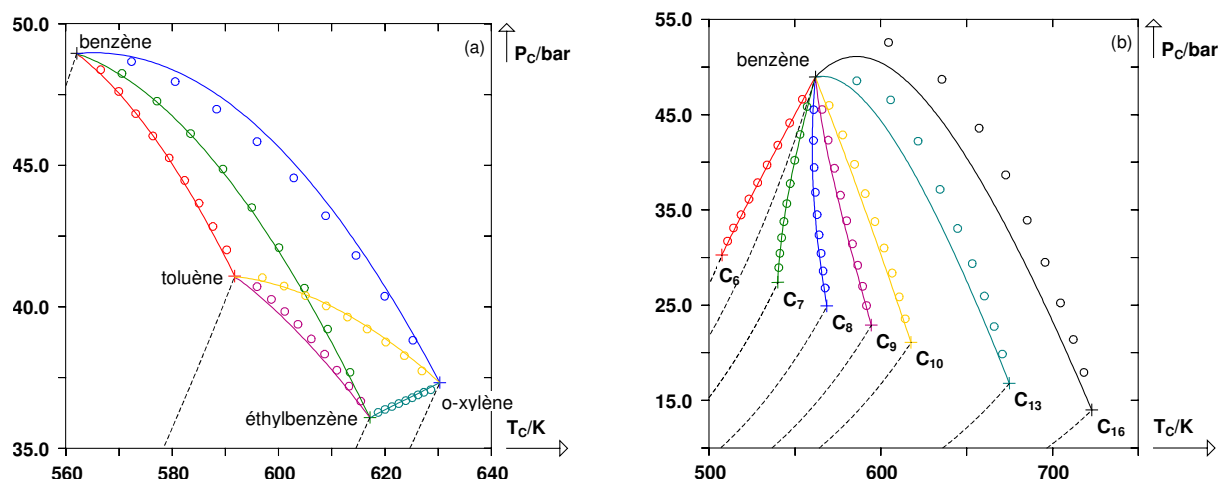


Figure III.28. Prédiction du lieu des points critiques de 13 systèmes binaires par le modèle PPR78. (a) Mélanges de deux composés aromatiques. (b) Mélanges benzène – alcane (de l'hexane à l'hexadécane).

Les treize systèmes binaires représentés figure III.28. ont eux aussi un lieu des points critiques continu. Les systèmes de la figure III.28.(a) sont des mélanges de deux molécules aromatiques et sont très bien calculés par le modèle PPR78. Pour les mélanges benzène – alcane (figure III.28.(b)), la prédiction reste correcte même si des écarts apparaissent pour des alcanes plus lourds que le décane. Parmi les 7 lieux des points critiques représentés figure III.28.(b), deux sont particulièrement intéressants.

Le premier est celui du système benzène (1) – heptane (2). En effet, pour ce système, le lieu des points critiques est continu et la pression critique ( $P_c$ ) est une fonction monotone croissante de la température critique ( $T_c$ ). Ce lieu des points critiques ne présente donc ni minimum ni maximum que ce soit en température ou en pression (voir figure III.29.). De plus, pour ce système,  $P_{c1} > P_{c2}$  et  $T_{c1} > T_{c2}$ . Un tel comportement est très rare. Lorsque la température du mélange est comprise entre les températures critiques des deux corps purs ( $T_{c2} < T < T_{c1}$ ), le point critique, en diagramme isotherme, correspond à la pression la plus basse du fuseau : le point critique n'est donc pas en haut mais en bas du diagramme de phase (voir figure III.29.(b)). Cela signifie que, dans cette gamme de températures, tout diagramme de phase isotherme du système benzène – heptane présente une zone de vaporisation rétrograde. Evidemment, cette zone est extrêmement réduite en composition car les diagrammes de phase isothermes sont très fins (figure III.29.(b)) et les courbes de bulle et de rosée paraissent confondues.

Même si un tel comportement est rare, le modèle développé ici est tout à fait capable de le reproduire. Nous verrons par la suite que deux autres systèmes se comportent de la même façon. Il s'agit des systèmes cyclopentane (1) – hexane (2) et cyclohexane (1) – heptane (2).



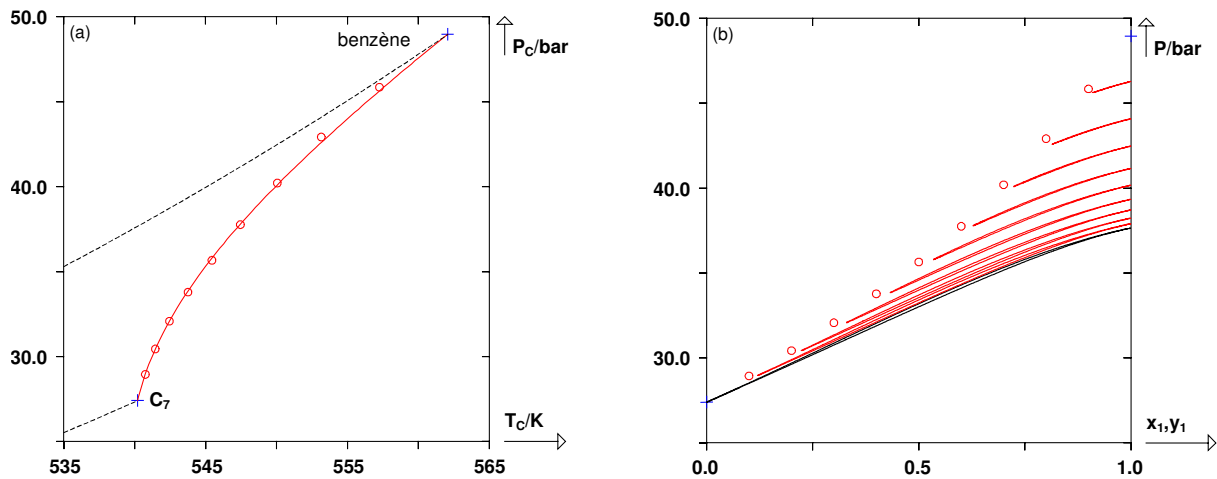


Figure III.29. Prédiction du lieu des points critiques du système benzène (1) – heptane (2) par le modèle PPR78. (a) Plan (P,T). (b) Courbes de bulle et de rosée isothermes du même système à 10 températures différentes comprises entre  $T_1 = T_{c2} = 540,20$  K ( $k_{ij} = -0,0060$ ) et  $T_{10} = 557,25$  K ( $k_{ij} = -0,0071$ ).

Le deuxième lieu des points critiques particulièrement intéressant est celui du système benzène (1) – octane (2) présenté figure III.30.

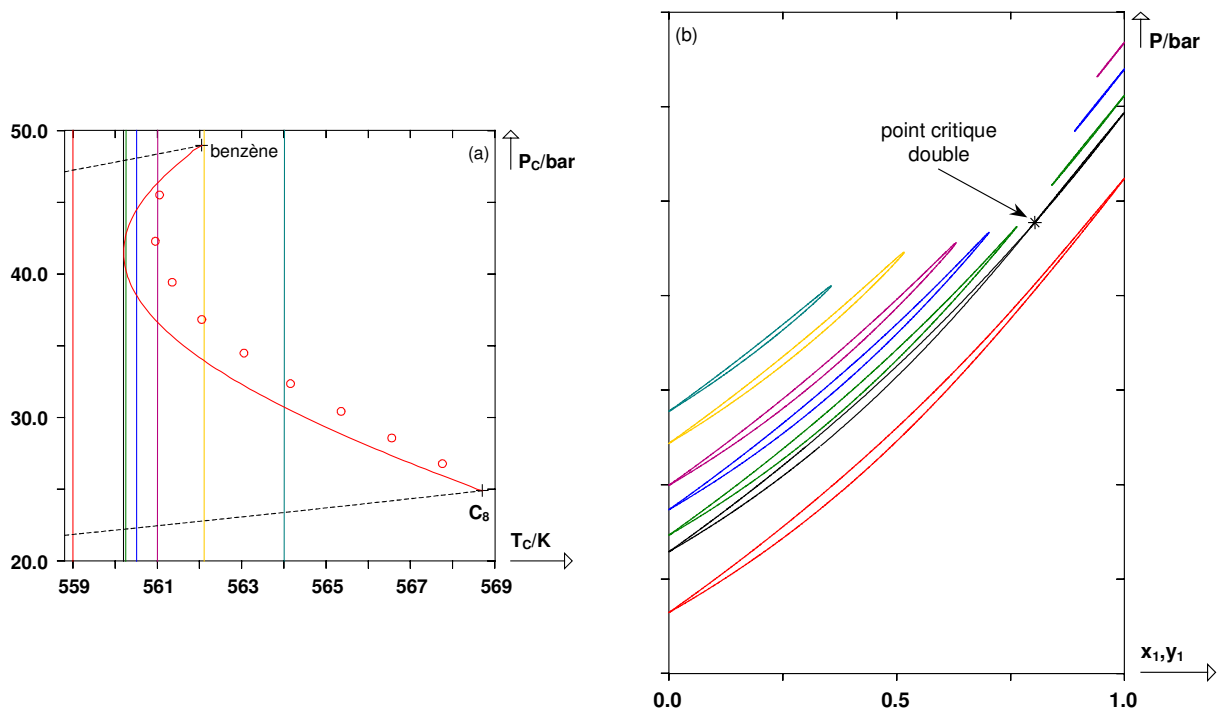


Figure III.30. Prédiction du lieu des points critiques du système benzène (1) – octane (2) par le modèle PPR78. (a) Plan (P,T), les sept verticales sont les sept températures pour lesquelles les diagrammes de phase ont été calculés et tracés figure III.30.(b). (b) Courbes de bulle et de rosée isothermes du même système à sept températures différentes comprises entre  $T_1 = 559,00$  K ( $k_{ij} = -0,0160$ ) et  $T_7 = 564,00$  K ( $k_{ij} = -0,0164$ ).

Pour ce système, la ligne critique passe par un minimum en température. Ce minimum a été observé expérimentalement par W.B. Kay [268] et est reproduit au kelvin près par le modèle (voir figure III.30.(a)). Il n'est pas rare qu'une ligne critique passe par un tel minimum en température mais ce qui l'est beaucoup plus c'est que la présence d'un tel minimum ne s'accompagne pas d'un azéotrope.

Même Kay, qui a réalisé ces mesures, a écrit : « An inspection of the P-T critical locus curve shows that the benzene – n-octane system is one whose critical locus curve possesses a minimum temperature point. This is evidence of the formation of a critical azeotrope with a composition very high in benzene. » Cependant, comme sur la figure 18 de son papier, il n'y a pas d'azéotrope, Kay ajoute : « The critical locus as drawn in the P-T diagram, Fig. 18, does not indicate an azeotrope but this is due to the lack of data on mixtures in the vicinity of pure benzene. »

Or, nous savons, grâce aux mesures d'ELV réalisées depuis, que le système benzène – octane ne présente pas d'azéotrope. Kay s'est trompé car il pensait qu'un minimum en température dans le lieu des points critiques était toujours la conséquence d'un azéotrope critique, idée qui est encore répandue de nos jours. En fait, il semblerait que lorsque Kay a publié ce papier, en 1967, il n'y avait pas d'exemple dans la littérature de systèmes présentant un tel comportement. Kay a donc certainement découvert un nouveau type de diagramme sans s'en rendre compte. De plus, Kay fit la même erreur l'année suivante [420] à propos du système benzène – méthylcyclohexane que nous évoquerons plus tard.

C'est Brunner, en 1987, qui fut le premier, après Kay, à découvrir un système ayant un tel comportement et à l'interpréter correctement. Il s'agissait du système octane – pyridine [798]. Ensuite, Leu et Robinson [799] ont mesuré le lieu des points critiques du système isobutane – H<sub>2</sub>S et ont expliqué que celui-ci présente un minimum en température sans azéotrope. Enfin, Horstmann et al. [800] nous ont confirmé que, contrairement à ce qui est écrit dans leur article, le système N<sub>2</sub>O – SF<sub>6</sub> ne présente pas d'azéotrope tandis que le lieu des points critiques passe par un minimum. Actuellement, nous ne connaissons donc que cinq systèmes binaires ayant un tel comportement.

Afin de mieux comprendre comment se comporte le système benzène – octane, nous avons tracé sept diagrammes isothermes sur la figure III.30.(b). Les sept températures correspondent aux sept verticales de la figure III.30.(a). Pour plus de clarté, les sept isothermes de la figure III.30.(b). ont été décalées en pression car elles sont en réalité très proches les unes des autres. C'est pourquoi l'échelle de l'axe des ordonnées n'est pas indiquée. A basse température (isotherme rouge), le diagramme de phase a une forme classique. Lorsque la température augmente, la partie droite du diagramme de phase devient de plus en plus fine et lorsque la température du minimum du lieu des points critiques est atteinte (isotherme noire), un point critique double apparaît. En augmentant encore la température (isothermes verte, bleu et violette) le diagramme de phase présente deux parties distinctes et deux points critiques. Enfin, lorsque la température est supérieure à la température critique du benzène (voir les deux dernières isothermes de la figure III.30.), le diagramme de phase isotherme redevient tout à fait classique. Pour conclure sur ce système, on peut dire que ce qui rend possible l'absence d'azéotrope, c'est le fait que la ligne critique, même si elle passe par un minimum en température, ne coupe pas la courbe de vaporisation du benzène (corps pur le plus volatil). En effet, si une partie de la ligne critique se situait au-dessus de la courbe de vaporisation du benzène, cela entraînerait forcément l'existence d'un azéotrope critique.

**Remarque :** il faut également noter qu'un système peut présenter une azéotropie critique sans que sa ligne critique ne passe par un minimum en température mais c'est également un cas assez rare.

Nous allons maintenant aborder les lieux des points critiques de systèmes contenant au moins une molécule cyclique.

La figure III.31. illustre clairement la nette différence dans les résultats obtenus selon que le système soit de type I (ou II) ou de type III. Les mélanges méthane – molécule cyclique sont en général de type III et pour ces systèmes, il nous est pratiquement impossible de reproduire quantitativement le lieu des points critiques, notamment aux basses températures. L'une des raisons pouvant expliquer cet échec est que la pente de la ligne critique est très importante et qu'un faible changement de température peut entraîner un changement très important de la pression critique. De plus, la pression critique peut devenir très élevée. Pour le système méthane – méthylcyclohexane représenté figure III.31.(a), les six premiers points critiques expérimentaux (bleus) se situent aux environs de 250 bars alors que la ligne critique calculée par le modèle (en bleu) a déjà atteint une pression infinie. Compte tenu de la mauvaise représentation du lieu des points critiques aux alentours de la température critique du méthane pour ce système, il est évident que les diagrammes de phase isothermes de celui-ci sont mal représentés. Notons toutefois que, même parmi les mélanges de la base de données présentant un comportement de type III, ce système est celui qui est nettement le plus mal représenté par le modèle. On peut conclure que, même en utilisant un  $k_{ij}$  dépendant de la température, l'équation d'état utilisée n'est pas capable de représenter correctement le lieu des points critiques des systèmes de type III.

Lorsque le méthane est remplacé par l'éthane, la ligne critique redevient continue entre les corps purs et de bons résultats sont obtenus. Les constituants des mélanges représentés figure III.31.(b) ont des volatilités voisines, le lieu des points critiques de ces systèmes est donc très bien représenté par le modèle. Signalons que les deux binaires cyclopentane – hexane et cyclohexane – heptane présentent le même comportement que le système benzène – heptane précédemment détaillé. La pression critique est une fonction monotone croissante de la température et, simultanément,  $P_{c1} > P_{c2}$  et  $T_{c1} > T_{c2}$  (voir figure III.31.(b)).

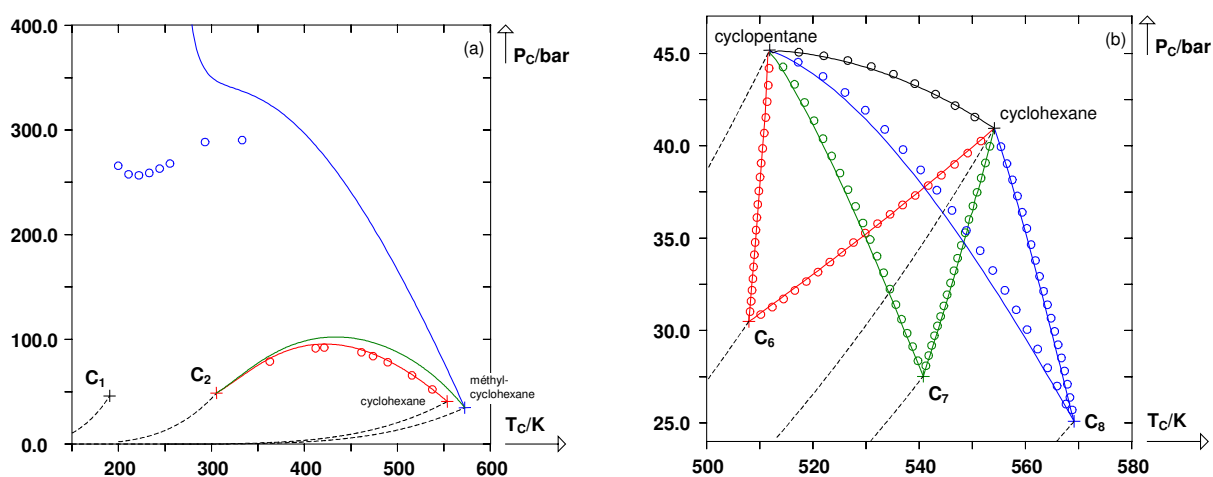


Figure III.31. Prédiction du lieu des points critiques de dix systèmes binaires par le modèle PPR78. (a) alcane léger – molécule cyclique. (b) alcane – cyclopentane ou cyclohexane.

La figure III.32. montre l'évolution du lieu des points critiques des systèmes cyclopentane – alcane (a) et cyclohexane – alcane (b). Pour l'ensemble des systèmes représentés figure III.32., l'écart entre les points critiques expérimentaux et les lignes critiques calculées est très faible même si l'on observe que l'écart augmente lorsque la taille de l'alcane augmente, comme nous l'avons signalé précédemment dans le cas du benzène.

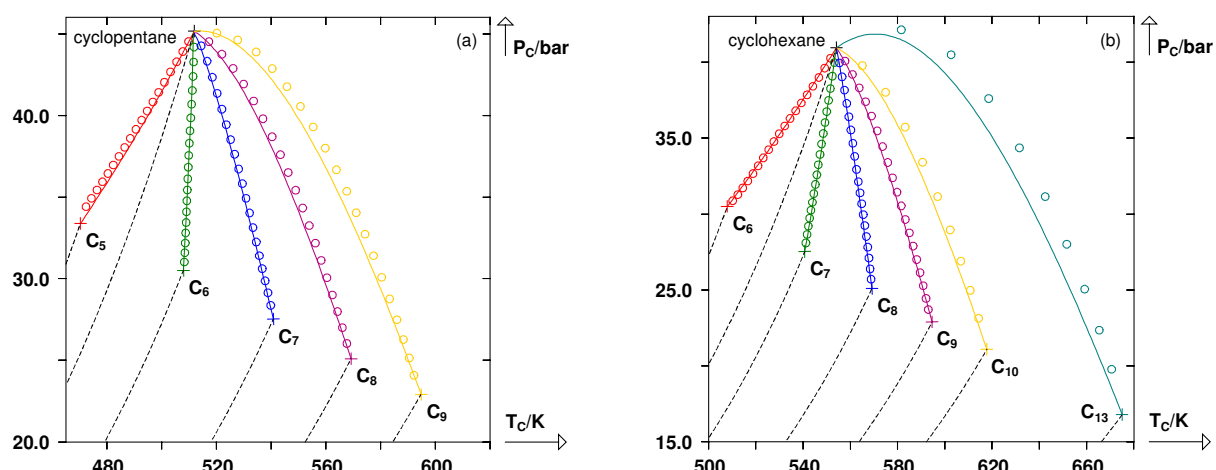


Figure III.32. Prédiction du lieu des points critiques de onze systèmes binaires par le modèle PPR78. (a) cyclopentane – alcane linéaire (du pentane au nonane). (b) cyclohexane – alcane linéaire (de l'hexane au tridécane).

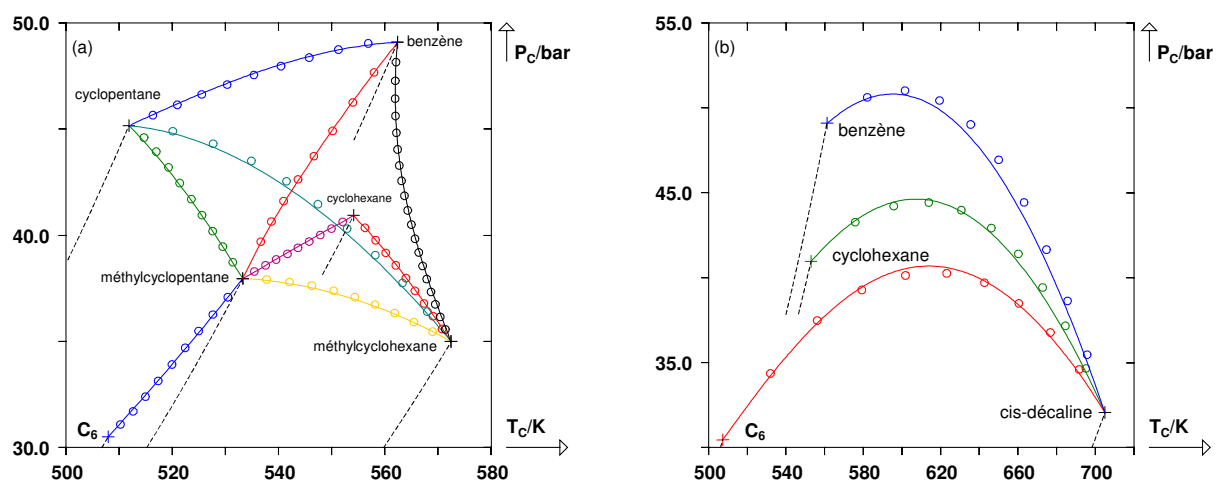


Figure III.33. Prédiction du lieu des points critiques par le modèle PPR78 de douze systèmes. (a) Mélanges dont au moins l'un des constituants est une molécule cyclique. (b) Mélanges dont le constituant le moins volatil est la cis-décaldine.

On peut constater que les mélanges contenant une molécule cyclique ramifiée (figure III.33.(a)) ou un constituant poly-cyclique (figure III.33.(b)) sont également bien représentés.

La figure III.34. montre le lieu des points critiques de deux systèmes binaires. Les points critiques expérimentaux indiquent que la ligne critique de ces deux systèmes passe par un minimum en température, ce qui est bien reproduit par le modèle. Cependant, le système benzène – méthylcyclohexane (figure III.34.(a)) ne présente pas d'azéotrope critique, tout comme le système benzène – octane (figure III.30.) déjà évoqué. En revanche, le système benzène – cyclohexane (figure III.34.(b)) se comporte quant à lui de manière classique puisque la présence du minimum s'accompagne d'un azéotrope critique. Cet azéotrope est évidemment positif et la ligne azéotrope se situe au-dessus de la courbe de vaporisation du benzène. A l'approche du point critique du benzène pur, la courbe de vaporisation du benzène et la ligne critique sont très proches et paraissent confondues sur la figure III.34.(b). En fait, à l'approche du point critique du benzène, la ligne critique passe par-dessus la courbe de vaporisation du benzène et la ligne azéotrope se termine en interceptant la ligne critique, formant ainsi un azéotrope critique.

Rappelons que le système benzène – cyclohexane admet un point de Bancroft à basse température et à basse pression et qu'il présente donc un phénomène d'azéotropie absolue.

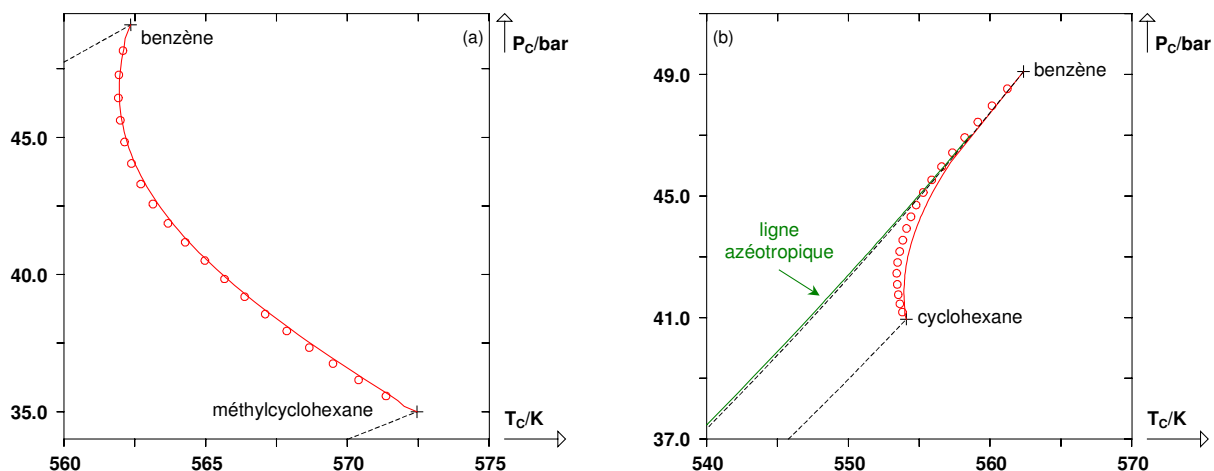


Figure III.34. Prédiction du lieu des points critiques de deux systèmes binaires. (a) benzène (1) – méthylcyclohexane (2). (b) benzène (1) – cyclohexane (2).

Nous allons maintenant terminer cette partie dédiée à la prédiction du lieu des points critiques par le modèle PPR78 en décrivant les résultats obtenus pour les systèmes binaires contenant du  $\text{CO}_2$ . Nous étudierons avec attention les binaires formés par la série homologue des alcanes linéaires car nous disposons pour ces systèmes d'un nombre important de données expérimentales et qu'ils présentent des comportements très intéressants.

Les différentes mesures expérimentales qui ont été menées indiquent que les mélanges de  $\text{CO}_2$  et d'alcanes, du méthane au dodécane, sont de type II. Le lieu des points critiques liquide – vapeur de ces systèmes est donc continu du point critique du constituant 1 à celui du constituant 2. Le comportement du mélange  $\text{CO}_2$  – tridécano est quant à lui un comportement de type IV. Enfin, les mélanges de  $\text{CO}_2$  et de tétradécane ou d'alcanes supérieurs au tétradécane ont un comportement de type III.

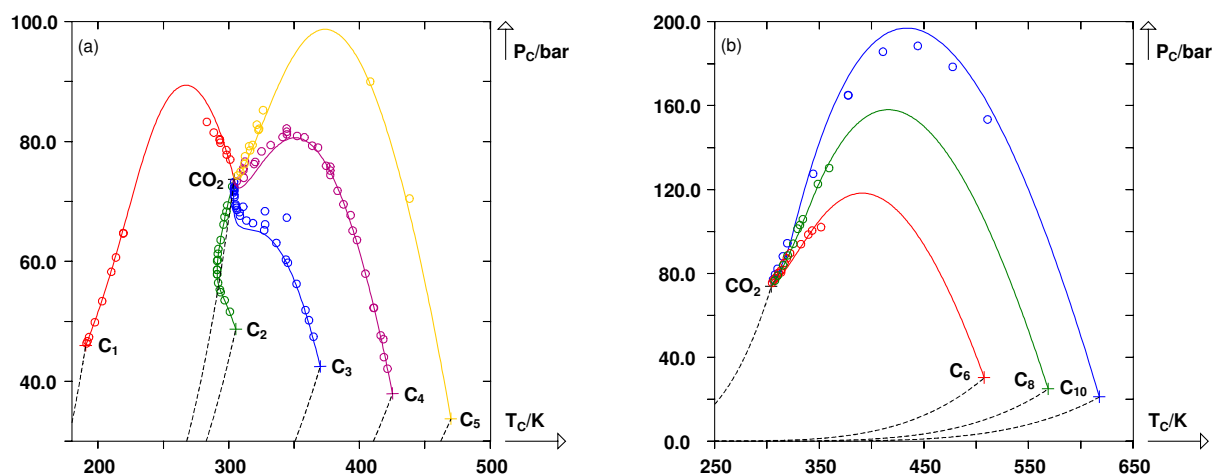


Figure III.35. Prédiction du lieu des points critiques de huit systèmes binaires  $\text{CO}_2$  – alcanes linéaires. (a) Du méthane au pentane. (b) De l'hexane au décane.

Les résultats obtenus par le modèle PPR78 pour les systèmes  $\text{CO}_2$  – alcanes jusqu'au undécane sont très bons. Pour ces systèmes, le modèle prévoit des comportements de type II, ce qui est tout à fait en accord avec les données expérimentales. La figure III.35. illustre les résultats obtenus par le modèle dans la prédiction du lieu des points critiques pour les systèmes  $\text{CO}_2$  – alcanes du méthane au décane.

Arrêtons-nous un instant sur le binaire  $\text{CO}_2$  (1) – éthane (2), déjà abordé précédemment, que l'on peut qualifier de "cas d'école". Il se comporte comme le système benzène – cyclohexane mais le phénomène du minimum en température du lieu des points critiques est beaucoup plus marqué. En effet, la ligne critique de ce système présente un minimum d'environ 13 K et une partie de cette ligne critique se situe nettement au-dessus de la courbe de vaporisation du  $\text{CO}_2$ . Le système présente donc un azéotrope critique positif. Au regard de la figure III.36., on constate que ce phénomène est parfaitement reproduit par le modèle.

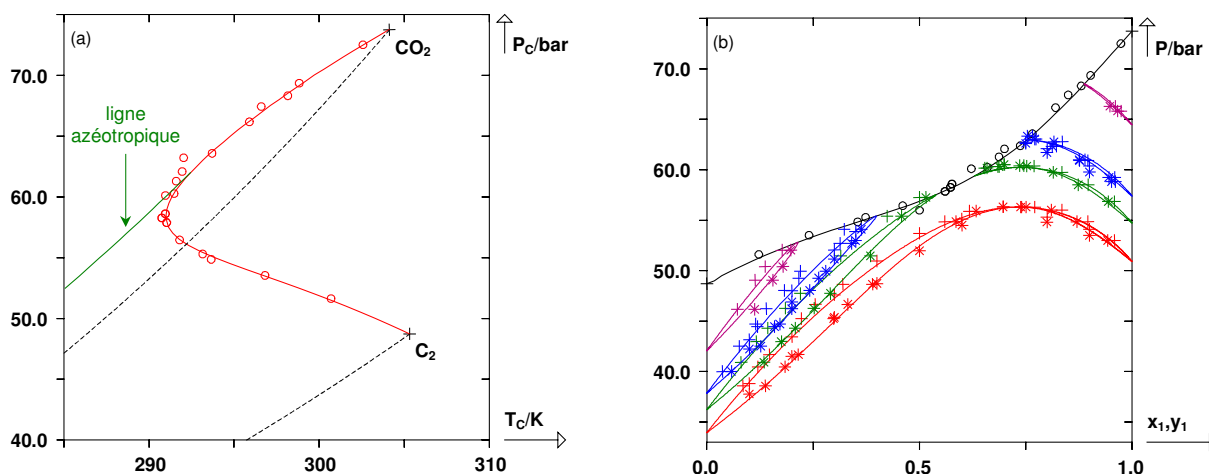


Figure III.36. Prédiction du lieu des points critiques du système  $\text{CO}_2$  (1) – éthane (2). (a) Ligne critique représentée dans le plan  $(P, T)$ . (b) Ligne critique représentée (en noir) dans le plan  $(P, x)$  ainsi que quatre diagrammes de phase isothermes :  $T_1 = 288,15 \text{ K}$  ( $k_{ij} = 0,1262$ ),  $T_2 = 291,15 \text{ K}$  ( $k_{ij} = 0,1261$ ),  $T_3 = 293,15 \text{ K}$  ( $k_{ij} = 0,1261$ ) et  $T_4 = 298,15 \text{ K}$  ( $k_{ij} = 0,1260$ ).

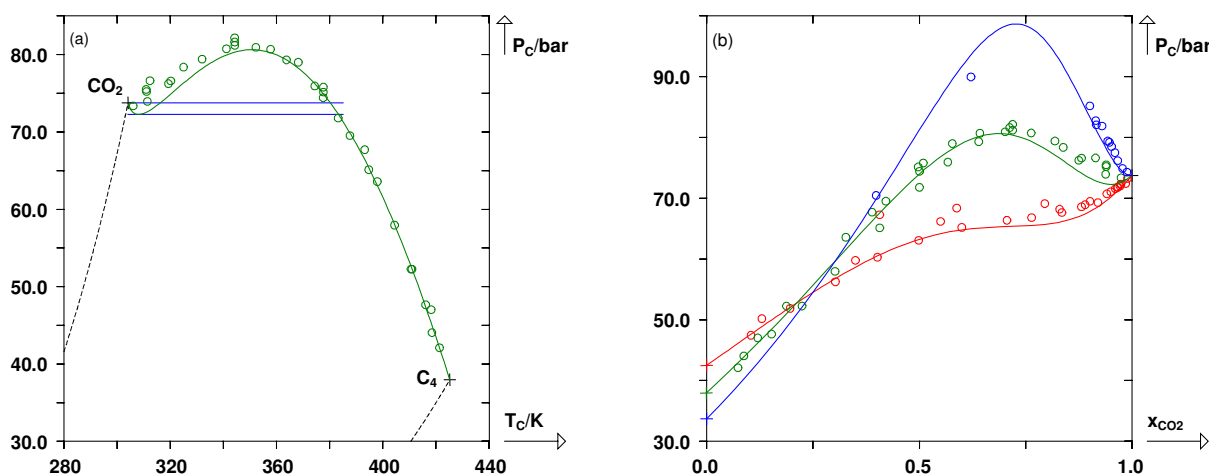


Figure III.37. Prédiction du lieu des points critiques de trois systèmes. (a) Ligne critique du mélange  $\text{CO}_2$  (1) – butane (2) représentée dans le plan  $(P, T)$ . (b) Lignes critiques des mélanges  $\text{CO}_2$  (1) – propane (2) (en rouge), – butane (2) (en vert), – pentane (2) (en bleu) représentées dans le plan  $(P, x)$ .

La forme de la ligne critique du système  $\text{CO}_2$  (1) – butane (2) (voir figure III.37.) est assez peu conventionnelle. Celle-ci admet deux extrema en pression. En partant du point critique du  $\text{CO}_2$  pur, le lieu des points critiques décroît et atteint un minimum puis croît vers son maximum avant de décroître à nouveau vers le point critique du butane pur. Une telle forme du lieu des points critiques entraîne l'existence d'une gamme de pressions (délimitée par les deux horizontales bleues de la figure III.37.(a)) dans laquelle le diagramme de phase isobare du système présente trois points critiques liquide – vapeur.

Il est intéressant de noter l'évolution de la forme du lieu des points critiques dans le plan  $(P, x)$  selon que le second constituant du mélange soit du propane, du butane ou du pentane (figure III.37.(b)). Avec le propane, la ligne critique n'admet ni maximum ni minimum en pression alors qu'avec le butane apparaissent deux extrema. Enfin, pour le mélange  $\text{CO}_2$  – pentane, ne subsiste qu'un maximum en pression. Evidemment, plus l'alcane en mélange avec le  $\text{CO}_2$  est lourd, plus ce maximum est prononcé.

Les résultats obtenus pour les systèmes  $\text{CO}_2$  – alcanes jusqu'au undécane sont donc bons : les diagrammes de phase ainsi que les lieux des points critiques sont bien restitués par le modèle. Malheureusement, les résultats se dégradent à partir du dodécane. A partir du dodécane et pour les alcanes plus lourds, le modèle prévoit toujours des comportements de type III. Or, nous l'avons dit précédemment, les mesures expérimentales montrent que le binaire  $\text{CO}_2$  – dodécane est de type II tandis que le binaire  $\text{CO}_2$  – tridécane est connu comme étant de type IV. Les binaires formés avec un alcane plus lourd que le tridécane sont, quant à eux, de type III. Une fois encore, les figures III.38. et III.39. montrent que même l'emploi d'un  $k_{ij}$  dépendant de la température, calculé par une méthode de contributions de groupes, ne permet pas à l'équation d'état PR78 de représenter correctement les systèmes de type III. Au regard des figures III.38. et III.39., il est clair que c'est aux basses températures, à proximité du point critique du  $\text{CO}_2$  pur, que les résultats sont les moins bons. Le minimum en pression de la ligne critique est mal restitué alors que pour des températures plus élevées les résultats s'améliorent très nettement.

Signalons que la plupart des points critiques représentés sur les figures III.38. et III.39. ne sont pas présents dans la base de données et n'ont donc pas été utilisés pour l'ajustement des paramètres du modèle. En effet, la composition critique de ces points est inconnue. Ces points, non publiés, nous ont été majoritairement fournis par le Professeur G. Schneider qui a réalisé les mesures expérimentales.

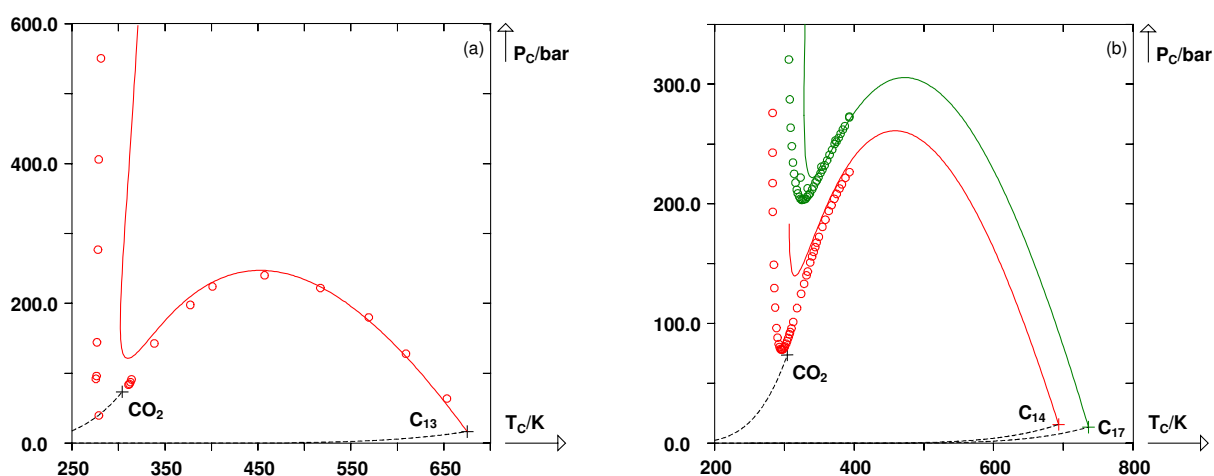


Figure III.38. Prédiction du lieu des points critiques de trois systèmes. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – tridécane (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – tétradécane (2) et  $\text{CO}_2$  (1) – heptadécane (2).

Ces mesures sont très intéressantes car elles décrivent le minimum en pression de la ligne critique, typique d'un comportement de type III, ainsi que l'augmentation brusque de la pression critique qui accompagne ce minimum. De plus, des points critiques des binaires  $\text{CO}_2$  – tridécano et  $\text{CO}_2$  – hexadécane nous ont été envoyés par le Professeur A. Galindo mais, malgré des recherches intensives, nous ne sommes pas parvenus à savoir qui a réellement mesuré ces points.

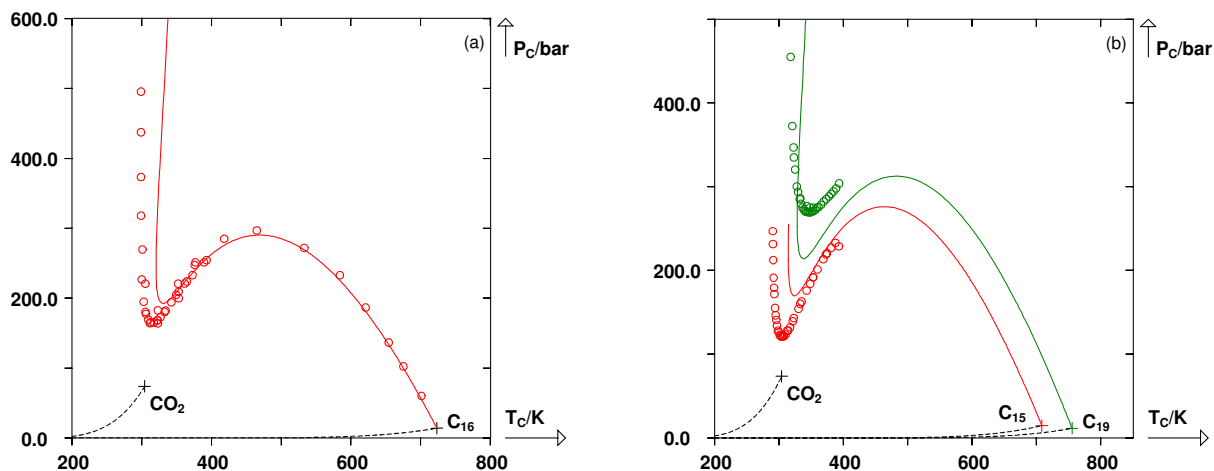


Figure III.39. Prédiction du lieu des points critiques de trois systèmes. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – hexadécane (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – pentadécane (2) et  $\text{CO}_2$  (1) – nonadécane (2).

Nous disposons également de points critiques expérimentaux pour trois systèmes  $\text{CO}_2$  – alcanes ramifiés. Ces systèmes, représentés figure III.40.(a) sont relativement bien représentés, ce qui n'a rien d'étonnant puisqu'ils présentent des lieux des points critiques continus. Très récemment, Li et al. [801] ont publié six nouveaux points critiques expérimentaux pour le système  $\text{CO}_2$  – 2-méthylpropane. Ils sont représentés en noir sur la figure III.40.(a) mais ne font bien sur pas partie de la base de données et n'ont donc pas été utilisés durant la phase d'ajustement.

Enfin, la figure III.40.(b) montre les résultats obtenus pour les systèmes  $\text{CO}_2$  – benzène et  $\text{CO}_2$  – cyclohexane. On peut noter que la pression critique est légèrement surestimée pour le premier tandis que le second est très bien représenté.

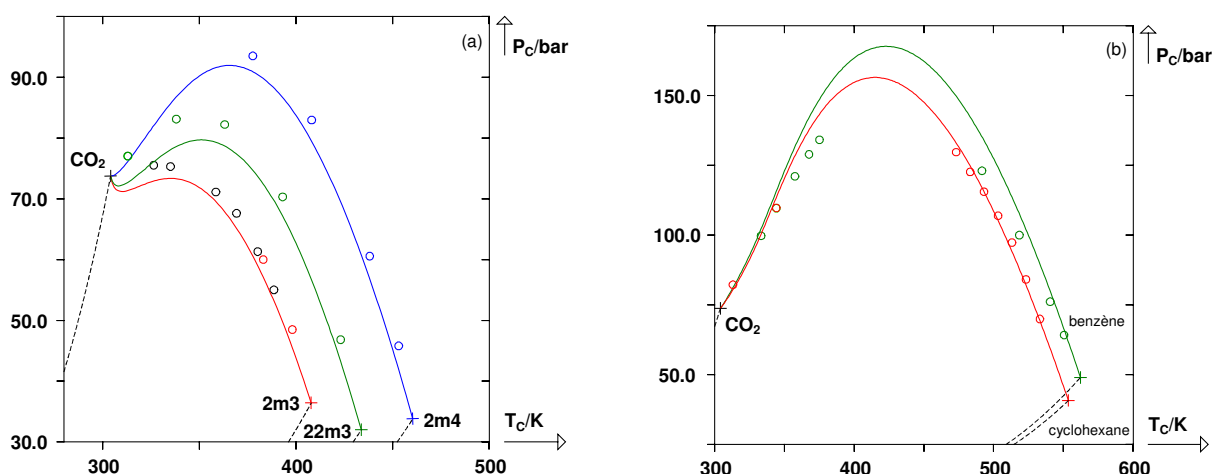


Figure III.40. Prédiction du lieu des points critiques de cinq systèmes. (a)  $\text{CO}_2$  (1) – 2-méthylpropane (2),  $\text{CO}_2$  (1) – 2,2-diméthylpropane (2) et  $\text{CO}_2$  (1) – 2-méthylbutane (2). (b)  $\text{CO}_2$  (1) – benzène (2) et  $\text{CO}_2$  (1) – cyclohexane (2).



### III.A.3. Conclusion

Les systèmes binaires présents dans les bases de données sont majoritairement très bien représentés par le modèle PPR78. Les diagrammes de phase isothermes et isobares sont bien restitués même dans le cas de mélanges relativement asymétriques. Les écarts les plus importants sont observés pour des basses températures et pour des systèmes présentant une asymétrie telle que leur lieu des points critiques est discontinu, c'est-à-dire pour des systèmes présentant un comportement de type III. Dans de tels cas et à des températures proches de l'UCEP (c'est-à-dire des températures également proches de la température critique du constituant le plus volatil), des écarts importants peuvent survenir entre les points expérimentaux d'ELV et les courbes de bulle et de rosée calculées. Ces écarts sont dus à l'incapacité du modèle à reproduire correctement, pour ces systèmes, la forme du lieu des points critiques à basse température en particulier. Cela n'est pas une surprise et ces difficultés ont été soulignées par de nombreux auteurs, en particulier pour les binaires CO<sub>2</sub> – alcanes linéaires à partir du tridécane.

En comparant les résultats obtenus par le modèle PPR78 à ceux obtenus par d'autres modèles prédictifs comme PSRK [802], LCVM (*Linear Combination of the Vidal and Michelsen mixing rules*) [802] ou GC-SAFT (*Group Contribution – Statistical Associating Fluid Theory*) [803], on constate que c'est en général le modèle PPR78 qui conduit aux meilleurs résultats en ce qui concerne les systèmes binaires CO<sub>2</sub> – alcanes linéaires.

Quant aux systèmes dont le lieu des points critiques est continu (systèmes de type I ou II) les résultats obtenus par le modèle PPR78 sont généralement très bons, qu'il s'agisse des ELV ou des points critiques liquide – vapeur. Nous avons d'ailleurs pu constater que même les systèmes présentant un lieu des points critiques atypique peuvent être correctement modélisés. L'idée qu'il est impossible d'obtenir de bons résultats dans la région critique avec une équation d'état cubique et des règles de mélange classiques, pour les systèmes de type I et de type II, est encore très répandue. Nous donnons ici la preuve qu'il est possible d'atteindre d'excellents résultats, en ce qui concerne le lieu des points critiques, en utilisant un  $k_{ij}$  dépendant de la température.

### III.B. Binaires non inclus dans les bases de données

Certains binaires pour lesquels des données expérimentales d'ELV sont disponibles ont été volontairement exclus des bases de données si les propriétés critiques d'au moins un des deux constituants ne sont pas connues. Ces propriétés peuvent être mesurables mais n'avoir jamais été mesurées mais elles peuvent aussi ne pas être mesurables expérimentalement à cause de la dégradation thermique du composé.

Pour certains constituants, il est possible de trouver dans la littérature des valeurs "recommandées". Pour les autres, nous aurons recours aux méthodes de contributions de groupes qui ont été développées pour l'estimation des propriétés critiques des corps purs dont nous avons déjà parlé au premier chapitre.

Les paramètres du modèle PPR78 étant désormais déterminés, il est possible de comparer les résultats obtenus par le modèle aux données expérimentales de ces systèmes afin de pouvoir juger du caractère prédictif du modèle développé.

#### III.B.1. Les propriétés critiques des corps purs sont connues

Nous l'avons dit, pour certains corps purs dont les propriétés critiques n'ont pas été mesurées, il est possible de trouver dans la littérature des valeurs qui sont couramment utilisées pour les calculs d'ELV au moyen des équations d'état cubiques. En utilisant les températures critiques, pressions critiques et facteurs acentriques recommandés dans la littérature, il est possible de prédire le comportement de ces systèmes par le modèle PPR78.

##### III.B.1.a. Le système hyperbare méthane – tétracosane

L'asymétrie du binaire méthane – tétracosane ( $C_{24}H_{50}$ ) et son comportement hyperbarique le rendent très intéressant pour tester un modèle prédictif.

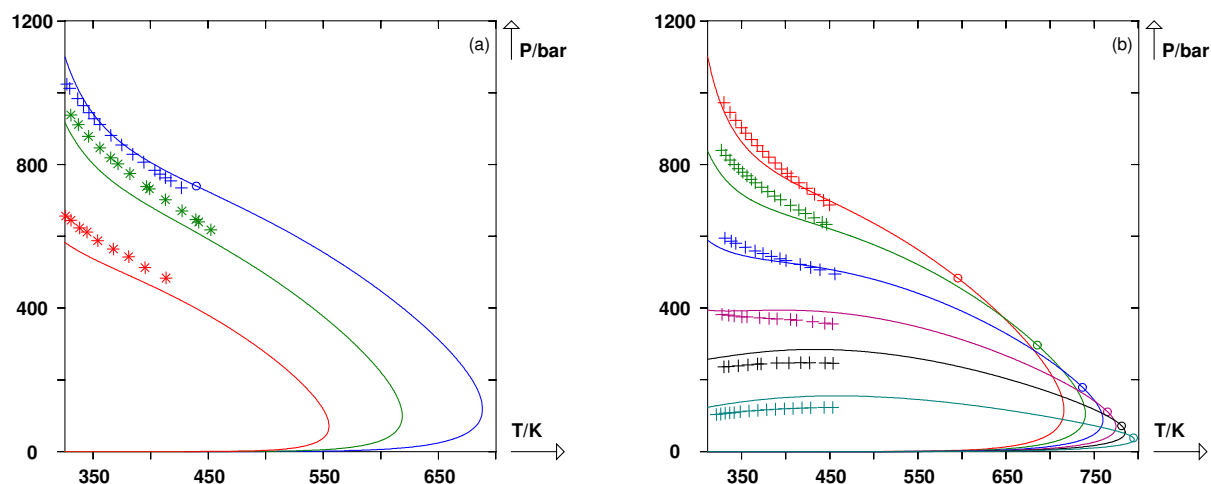


Figure III.41. Comparaison entre les points expérimentaux [806] et les isoplèthes calculées par le modèle PPR78 pour le système méthane (1) – tétracosane (2). (a)  $x_1 = 0,997$ ,  $x_1 = 0,987$  et  $x_1 = 0,952$ . (b)  $x_1 = 0,921$ ,  $x_1 = 0,873$ ,  $x_1 = 0,802$ ,  $x_1 = 0,708$ ,  $x_1 = 0,598$  et  $x_1 = 0,402$ .

Pour le tétracosane, on trouve dans la littérature [804,805] des valeurs de température critique, pression critique et facteur acentrique souvent retenues par les

utilisateurs d'équations d'état. Les valeurs que nous utilisons tout au long de cette étude pour le tétracosane sont  $T_c = 805,0$  K,  $P_c = 10,5$  bar et  $\omega = 1,05$ .

Le système méthane – tétracosane a été étudié de manière intensive par Flöter et al. [806] entre 320,0 K et 450,0 K. La figure III.41. compare les points expérimentaux aux enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78. On peut constater que le modèle permet de représenter raisonnablement le comportement d'un tel système. En particulier, malgré l'importance des pressions mises en jeu, les données expérimentales à haute composition en méthane sont bien corrélées. L'écart moyen en pression entre les 444 points (qui n'apparaissent pas tous sur la figure III.41.) mesurés par Flöter et le modèle PPR78 est de 9,8% (28,2 bar). A titre de comparaison, Stamataki et al. ont testé la capacité du modèle LCVM [807], développé spécialement pour les mélanges asymétriques, sur ces mêmes données expérimentales. Ce faisant, ils obtinrent un écart moyen en pression de 16,8% [804].

### III.B.1.b. Le système éthane – tétracosane

En 1987, Peters et al. [808] ont mesuré 104 points de bulle du système éthane (1) – tétracosane (2). Ces auteurs ont étudié huit mélanges en faisant varier la fraction molaire en éthane de 0,1197 à 0,9672. L'écart moyen entre les points expérimentaux et le modèle PPR78 est de 16,0% (5,4 bar). Six des huit isoplèthes sont présentées figure III.42.

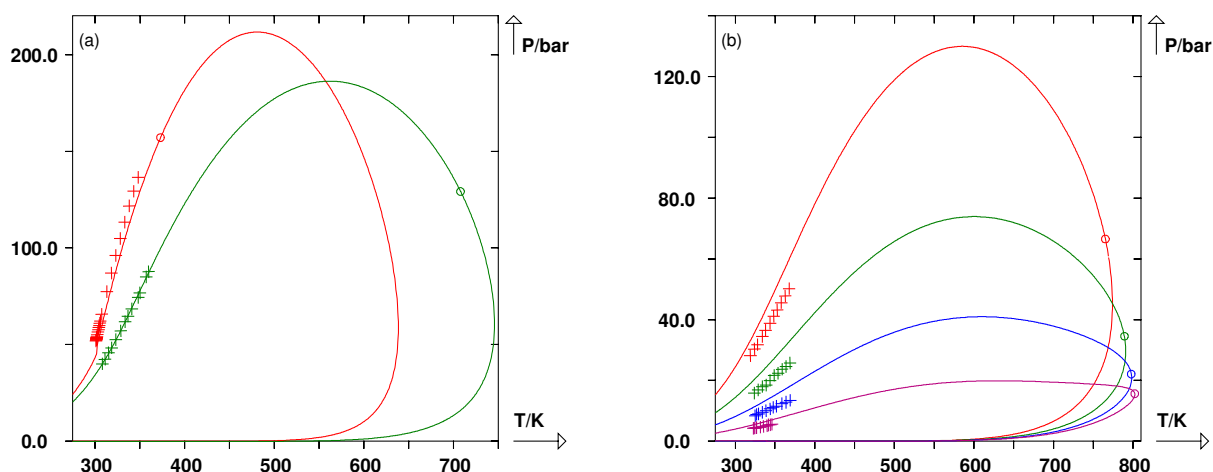


Figure III.42. Comparaison entre les points expérimentaux [808] et les isoplèthes calculées par le modèle PPR78 pour le système éthane (1) – tétracosane (2). (a)  $x_1 = 0,9672$  et  $x_1 = 0,7833$ . (b)  $x_1 = 0,6079$ ,  $x_1 = 0,3924$ ,  $x_1 = 0,2358$  et  $x_1 = 0,1197$ .

On peut constater que les données sont bien représentées par le modèle pour des mélanges riches en éthane (figure III.42.(a)) tandis que les pressions de bulle sont surestimées lorsque la composition en éthane diminue (figure III.42.(b)).

### III.B.1.c. Systèmes contenant du squalane

Récemment, Nikitin et Popov [809] ont mesuré la température critique et la pression critique du squalane (2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane,  $C_{30}H_{62}$ ). Ils recommandent l'utilisation des valeurs suivantes :  $T_c = 822,0$  K et  $P_c = 7,0$  bar. Afin de pouvoir traiter des mélanges contenant du squalane par le modèle PPR78, nous avons également besoin d'une valeur pour le facteur acentrique. Nous avons décidé d'estimer le facteur acentrique du squalane par la méthode de contributions de groupes développée par Constantinou et Gani [28,29]. La valeur obtenue par cette méthode est  $\omega = 1,16983$ .

Mokbel et al. [343] ont mesuré les pressions de bulle du mélange benzène – squalane entre 283,15 K et 363,15 K. La figure III.43.(a) prouve que de très bons résultats sont obtenus par le modèle PPR78 pour ce système. Pour les 100 points de bulle mesurés par Mokbel et al., la valeur de la fonction objectif (définie chapitre II) est  $F_{\text{obj}} = F_{\text{obj,bulle}} = 6,3\%$ .

Joyce et Thies [810] ont mesuré 81 points (39 points de bulle, 39 points de rosée et 3 points critiques) du système hexane – squalane à haute température. Les points expérimentaux ainsi que la prédiction par le modèle PPR78 sont présentés figure III.43.(b). Pour ce système, des écarts importants entre les mesures et la modélisation apparaissent lorsque la température dépasse la température critique de l'hexane. La fonction objectif atteint cette fois 14,0%.

Pour les deux systèmes présentés figure III.43., qui contiennent tous deux du squalane, le  $k_{ij}$  est nettement négatif et diminue lorsque la température du mélange augmente.

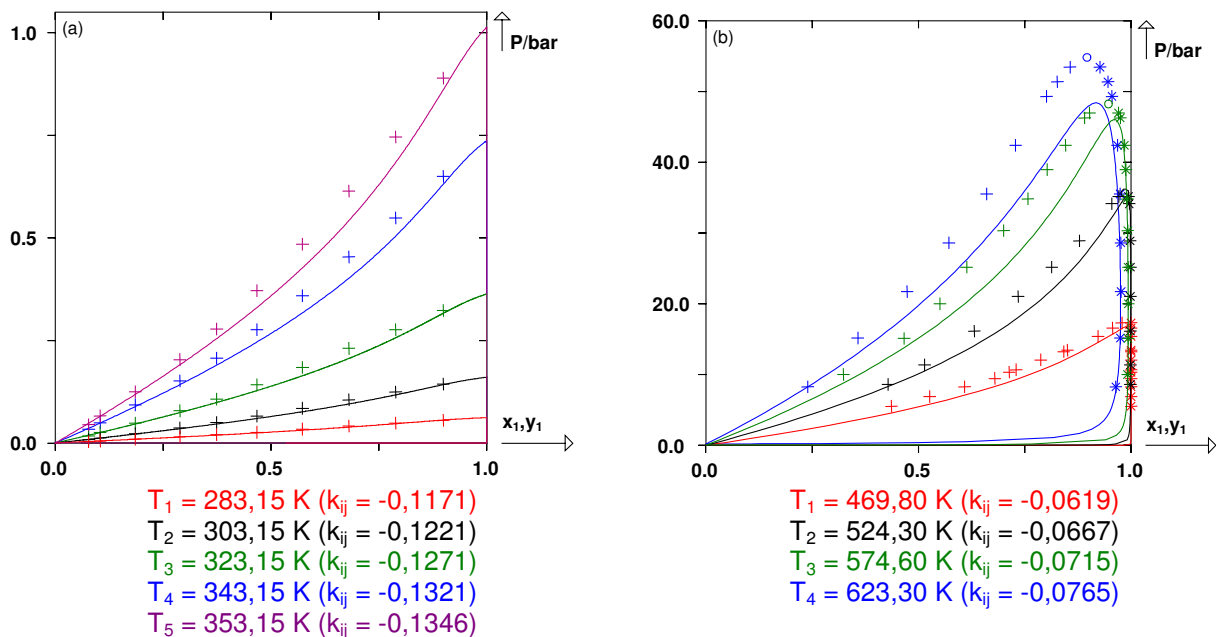


Figure III.43. Courbes de bulle et de rosée isothermes de deux systèmes contenant du squalane calculées par le modèle PPR78. (a) benzène (1) – squalane (2) [343]. (b) hexane (1) – squalane (2) [810].

### III.B.2. Les propriétés critiques d'au moins un des corps purs sont inconnues

Lorsque toutes les propriétés critiques sont inconnues, se pose le problème de la méthode à utiliser pour les estimer. Nous avons décidé d'utiliser dans cette étude la méthode de contributions de groupes de Constantinou et Gani [28,29] en supposant la précision de cette méthode comme étant d'environ 10%. Nous postulons donc qu'il est possible de multiplier les valeurs obtenues par la méthode de Constantinou et Gani, pour un constituant donné, par un facteur  $\lambda$  compris entre 0,9 et 1,1. En effet, pour un constituant donné, il n'est pas rare d'obtenir plus de 10% d'écart pour la même propriété calculée par différentes méthodes d'estimation.

Le but de ce travail est de proposer une méthode de contributions de groupes pour estimer le coefficient d'interaction binaire. Il est évident que si  $T_c$ ,  $P_c$  et  $\omega$  ne sont pas corrects, même le meilleur  $k_{ij}$  possible conduira à de mauvais résultats.

Les valeurs que nous utilisons pour un constituant donné sont donc définies de la manière suivante :  $T_c$  (utilisé) =  $\lambda T_c$  (Gani) ;  $P_c$  (utilisé) =  $\lambda P_c$  (Gani) ;  $\omega$  (utilisé) =  $\lambda \omega$  (Gani) avec  $0,9 \leq \lambda \leq 1,1$ . Le paramètre  $\lambda$ , qui est le même pour les trois propriétés, est déterminé de manière à obtenir la meilleure prédiction possible des données d'ELV. En d'autres termes,  $\lambda$  est ajusté sur les données expérimentales d'ELV. Nous n'effectuons pas de correction sur une seule propriété de manière à conserver le même rapport  $T_c/P_c$  et donc conserver le covolume estimé par la méthode de Constantinou et Gani.

Comme l'ont expliqué Stamatakis et Tassios [805], une méthode d'estimation peut conduire à de très bons résultats pour une classe de composés mais à des résultats beaucoup moins bons pour une autre classe. Ainsi, nous verrons que pour certains constituants, il n'est absolument pas nécessaire de modifier les propriétés calculées par la méthode de Constantinou et Gani tandis que pour d'autres, une correction semble incontournable.

### III.B.2.a. Systèmes contenant de l'octylbenzène

Pour l'octylbenzène ( $C_{14}H_{22}$ ), les valeurs des propriétés calculées par la méthode de Constantinou et Gani semblent satisfaisantes. Ces valeurs sont  $T_c = 714,36$  K,  $P_c = 19,73$  bar et  $\omega = 0,5608$ . Pour ce composé, comme nous utilisons les valeurs originales calculées par Constantinou et Gani, nous avons  $\lambda = 1,00$ .

De Leeuw et al. [811] ont mesuré les points de bulle du mélange butane – octylbenzène à plusieurs températures. Comme l'indique la figure III.44., de très bons résultats sont obtenus par le modèle PPR78.

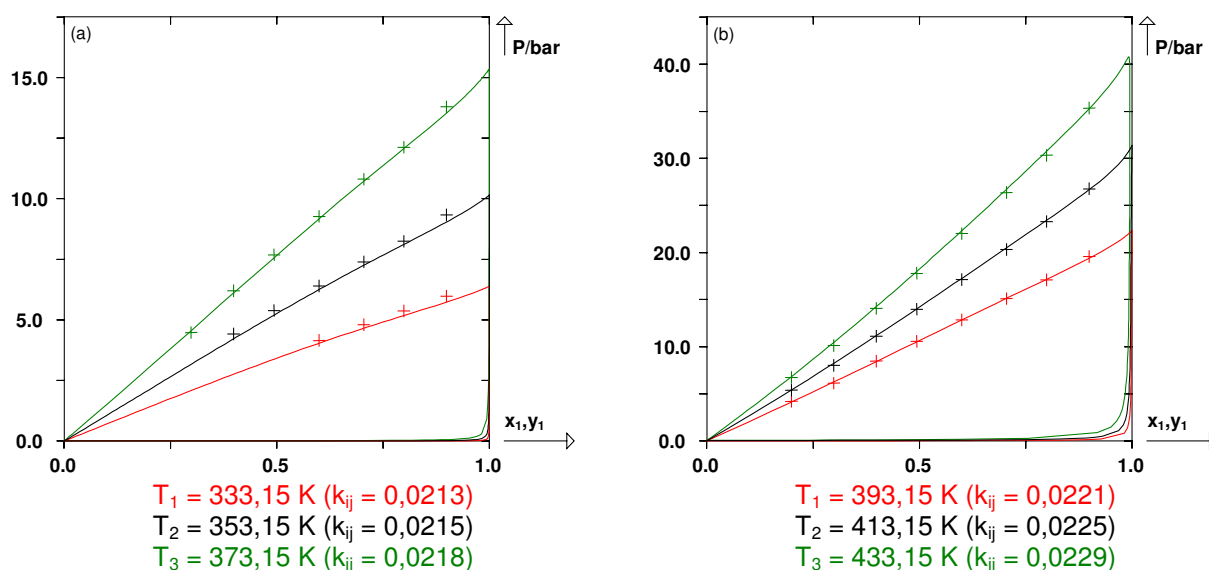


Figure III.44. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire butane (1) – octylbenzène (2) [811] à six températures.

Pour les 41 points de bulle expérimentaux de ce système (voir figure III.44.), la valeur de la fonction objectif obtenue en utilisant le modèle PPR78 est  $F_{obj} = F_{obj,bulle} = 3,0\%$ . Pour ce système, le  $k_{ij}$  est très peu dépendant de la température puisqu'il passe d'environ 0,021 à 0,023 entre 333 et 433 K.

Le système  $CO_2$  – octylbenzène a été mesuré sur une large gamme de températures (de 288,15 K à 673,40 K) par deux auteurs [812,813]. Ce système ayant un comportement de type III, il est très intéressant d'utiliser le modèle pour représenter ce système.

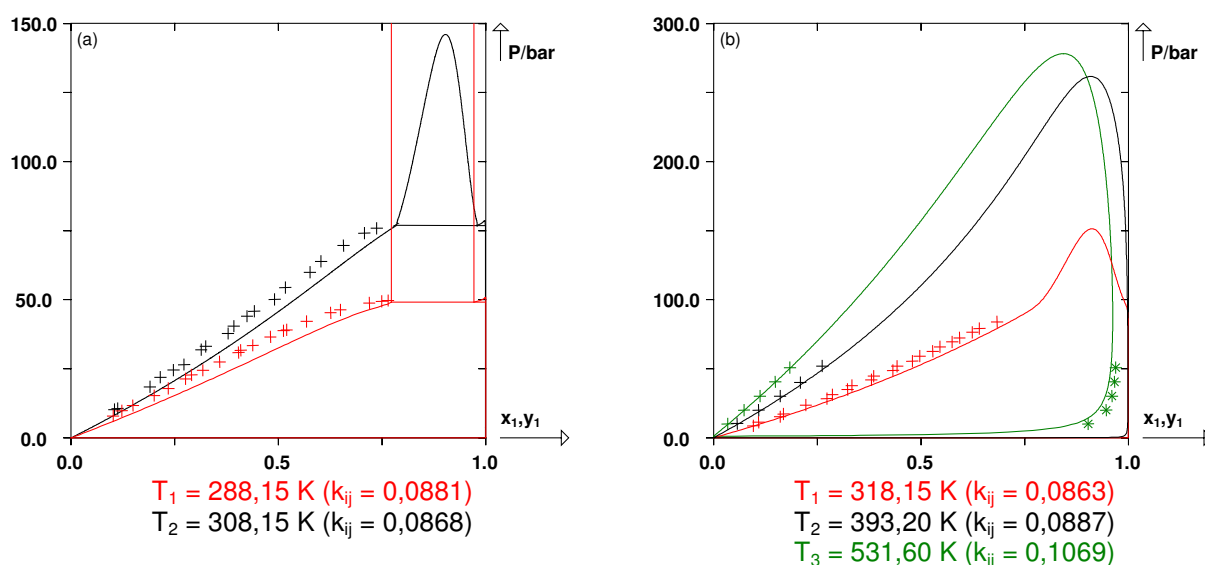


Figure III.45. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système binaire  $\text{CO}_2$  (1) – octylbenzène (2) [812,813] à 5 températures.

Même si la fonction objectif atteint cette fois 11,7% (102 points de bulle et 9 points de rosée), la prédiction réalisée par le modèle est quantitativement correcte. En effet, à basse température (figure III.45.(a)), la pression triphasique (LLV) semble être relativement bien restituée. Compte tenu du fait qu'aucun ajustement n'a été réalisé pour modéliser ce système, le résultat obtenu est très satisfaisant.

### III.B.2.b. Systèmes contenant de l'acénaphène

L'acénaphène ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ) est un composé intéressant car il est constitué de trois cycles dont deux cycles aromatiques. Gupta et al. [546] ont mesuré les ELV de deux systèmes binaires contenant de l'acénaphène : cis-décaline – acénaphène et tétraline – acénaphène. Les mesures ont été réalisées à deux températures : 443 K et 463 K. Pour pouvoir représenter ces deux systèmes, nous avons estimé les propriétés critiques et le facteur acentrique de l'acénaphène par la méthode de Constantinou et Gani puis nous avons ajusté le paramètre  $\lambda$ .

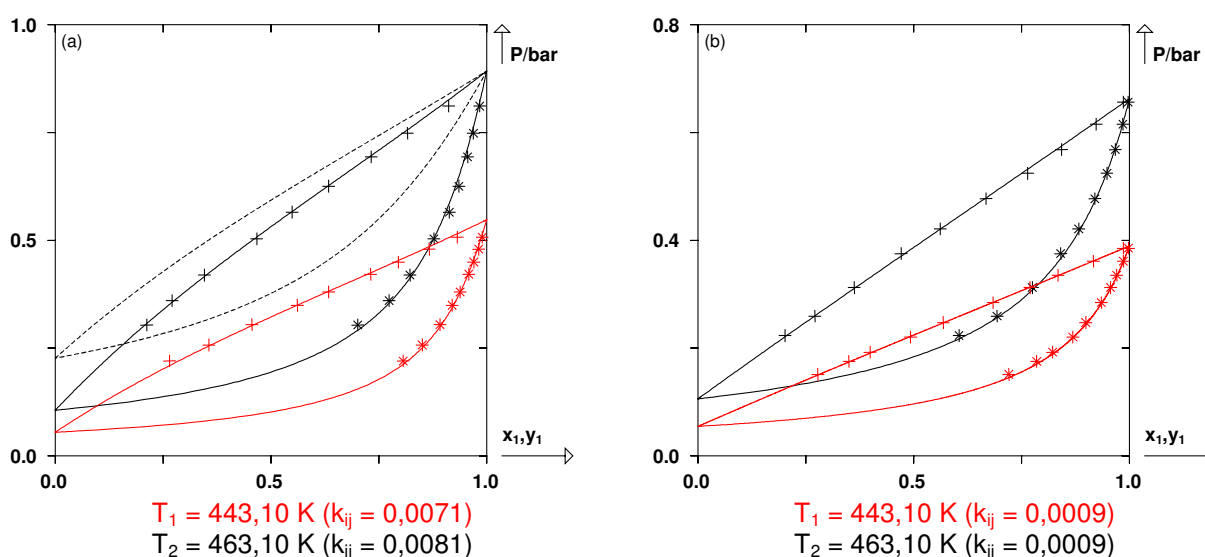


Figure III.46. Courbes de bulle et de rosée isothermes de deux systèmes [546] contenant de l'acénaphène calculées par le modèle PPR78. (a) cis-décaline (1) – acénaphène (2). (b) tétraline (1) – acénaphène (2).

La valeur retenue pour le paramètre  $\lambda$  est  $\lambda = 1,054$ . Les valeurs utilisées pour l'acénaphène sont donc :  $T_c = 815,53$  K,  $P_c = 36,03$  bar et  $\omega = 0,3845$ . Il est dans ce cas obligatoire de modifier les valeurs originales de Constantinou et Gani car si ces valeurs sont utilisées, il apparaît clairement que la pression de saturation de l'acénaphène pur est mal restituée aux deux températures pour lesquelles nous disposons de données. Le fuseau d'ELV en pointillés de la figure III.46.(a) correspond à l'isotherme 463,10 K calculée avec les valeurs originales de Constantinou et Gani pour l'acénaphène. Il est évident qu'en utilisant ces valeurs, quel que soit le  $k_{ij}$ , de mauvais résultats sont obtenus. Le problème vient dans ce cas du calcul de la pression de saturation de l'acénaphène plutôt que du  $k_{ij}$ . Cependant, en utilisant  $\lambda = 1,054$ , d'excellents résultats sont obtenus pour les deux systèmes binaires (voir figure III.46.), ce qui se traduit par une fonction objectif de 2,9% pour les 76 points mesurés (38 points de bulle et 38 points de rosée).

### III.B.2.c. Le système propane – triphénylméthane

Les équilibres de phase du système binaire propane – triphénylméthane, qui sont de type III selon la classification de Van Konynenburg et Scott, ont été mesurés par Peters et al. [814] entre 310 K et 450 K.

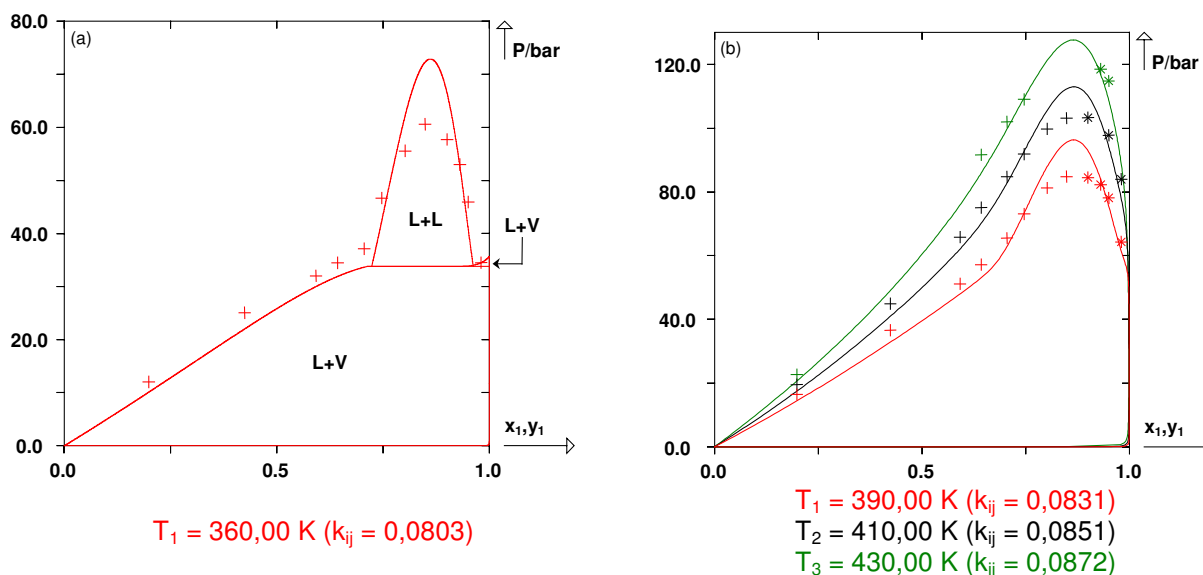


Figure III.47. Courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78 du système propane (1) – triphénylméthane (2) [814] à 4 températures.

A basse température (voir figure III.47.(a)), le diagramme de phase présente une ligne triphasique et un point critique liquide – liquide. Pour pouvoir reproduire ce comportement, nous avons multiplié les propriétés du triphénylméthane obtenues par Constantinou et Gani par un facteur  $\lambda = 0,943$ . Les paramètres utilisés sont donc  $T_c = 779,17$  K,  $P_c = 20,71$  bar et  $\omega = 0,5733$ .

A 360,00 K, le modèle PPR78 surestime la pression critique liquide – liquide d'à peine 12 bars. De plus, la pression triphasique calculée par le modèle est de 33,8 bar tandis que Peters et al. ont mesuré une pression triphasique de 34,4 bar à 360,51 K. Les coordonnées de l'UCEP calculées par PPR78 sont  $T_{UCEP} = 381,10$  K et  $P_{UCEP} = 48,7$  bar. Les coordonnées mesurées sont  $T = 378,88$  K et  $P = 47,7$  bar. Bien que le système soit de type III, la prédiction par le modèle PPR78 est donc de bonne qualité. Lorsque la température du mélange est supérieure à la température de l'UCEP, le mélange se comporte de manière simple et de bons résultats sont obtenus (voir figure III.47.(b)).

---

## IV. RESULTATS OBTENUS : SYSTEMES MULTICONSTITUANTS

Au cours du chapitre précédent, nous avons pu constater que le modèle PPR78 permet d'atteindre des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la représentation du comportement des mélanges binaires sur de larges gammes de températures et de pressions et même jusqu'au point critique. Cependant, ce sont les mélanges multiconstituants, plus représentatifs des systèmes rencontrés dans l'industrie chimique, pétrolière et gazière, qui constituent les tests incontournables des modèles prédictifs. En effet, la conception et l'optimisation des procédés nécessitent une prédiction fiable des propriétés d'équilibre de manière à limiter le recours à des mesures expérimentales.

L'acquisition de données expérimentales concernant des mélanges complexes est une tâche laborieuse. C'est pourquoi les données concernant des mélanges multiconstituants sont relativement rares dans la littérature. Elles sont pourtant d'une grande importance car elles permettent de développer et de tester les modèles thermodynamiques.

Parmi les données disponibles, on peut distinguer celles relatives à des fluides réels (bruts pétroliers par exemple) dont la composition réelle est souvent mal connue et celles relatives à des mélanges synthétiques, c'est-à-dire des mélanges multiconstituants dont la composition est parfaitement définie. Les fluides réels, tels les pétroles ou les gaz, sont des mélanges particulièrement complexes. Ils peuvent en effet contenir plus de 180 constituants du  $C_1$  au  $C_{10}$  [386] ainsi qu'une fraction lourde ( $C_{10+}$  ou  $C_{20+}$ ). Ces mélanges peuvent être traités par les équations d'état en considérant des fractions définies de manière plus ou moins arbitraires par un nombre moyen d'atomes de carbone ou par un intervalle de température d'ébullition. Le résultat de la modélisation de tels fluides dépend au moins autant du modèle thermodynamique employé que de la méthode de caractérisation du mélange.

Une bonne alternative à l'étude des fluides réels consiste à préparer des mélanges synthétiques constitués d'un nombre limité de composés clés. L'étude de tels mélanges présente beaucoup d'intérêt pour la comparaison des équations d'état et des modèles prédictifs puisque, dans ce cas, aucune approximation n'est faite quant à la composition du mélange.

Dans cette étude, nous ne traiterons donc que de mélanges synthétiques. Les données expérimentales seront comparées aux résultats obtenus par le modèle PPR78. Lorsque de telles informations sont disponibles, nous comparerons également les résultats obtenus par le modèle PPR78 à ceux obtenus par d'autres modèles.



## IV.A. Systèmes ternaires

Cette partie résume les résultats obtenus pour trois mélanges ternaires contenant du  $\text{CO}_2$  :  $\text{CO}_2$  – nonane – cumène,  $\text{CO}_2$  – octane – isooctane et  $\text{CO}_2$  – cyclohexane – naphthalène.

### IV.A.1. Le mélange $\text{CO}_2$ – nonane – cumène (isopropylbenzène)

Jennings et Schucker [160] ont réalisé six mélanges ternaires de différentes compositions et mesuré 26 points de bulle entre 303,35 K et 383,35 K. Nous avons décidé de tester les capacités prédictives du modèle PPR78 sur ce système. La figure IV.1. rassemble les points expérimentaux ainsi que les six enveloppes de phase calculées.

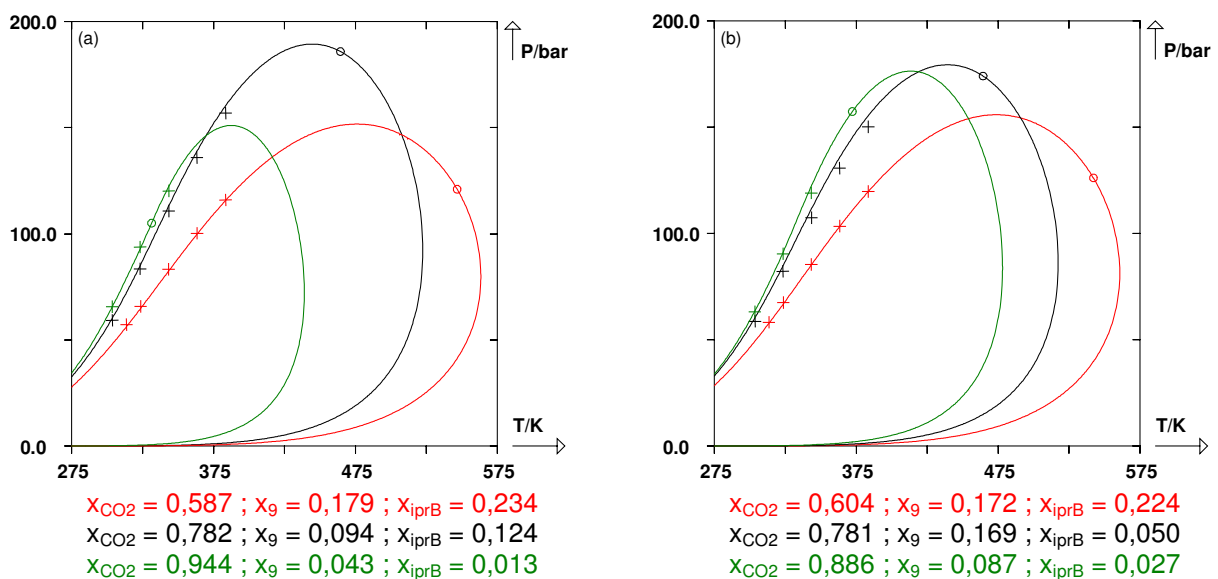


Figure IV.1. Points expérimentaux [160] et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 du mélange ternaire  $\text{CO}_2$  – nonane – cumène (isopropylbenzène). (+) Points de bulle expérimentaux. (\*) Points de rosée expérimentaux. (o) Points critiques calculés par le modèle PPR78. Légende valable pour l'ensemble des graphiques de ce chapitre.

L'écart moyen en pression entre les points expérimentaux et le modèle ne dépasse pas 1,6% (1,6 bar) et comme le montre la figure ci-dessus, de très bons résultats sont obtenus.

### IV.A.2. Le système $\text{CO}_2$ – octane – 2,2,4-triméthylpentane

Han et al. [638] ont déterminé la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans un mélange constitué d'octane et de 2,2,4-triméthylpentane (isooctane) à quatre températures comprises entre 303,15 K et 346,35 K. Ces mesures ont été réalisées pour trois mélanges octane – isooctane de compositions différentes. Les mesures réalisées par Han et al. consistant à injecter différentes quantités de  $\text{CO}_2$  dans un mélange binaire (octane – isooctane) et à déterminer la pression de bulle du ternaire obtenu, nous présentons les résultats (figure IV.2.) sous forme de courbes isothermes. Pour tracer de telles courbes, nous considérons le système comme un mélange pseudo-binaire  $\text{CO}_2$  (1) – octane/isooctane (2). Ces courbes sont habituellement appelées courbes de

gonflement (courbes de swelling), elles rendent compte de l'évolution de la pression de saturation en fonction de la quantité de gaz (ici le  $\text{CO}_2$ ) injectée dans un mélange. Même si ces courbes ont la même apparence que celles obtenues pour des mélanges binaires réels, plusieurs différences peuvent être notées. Nous reviendrons ultérieurement sur ces différences.

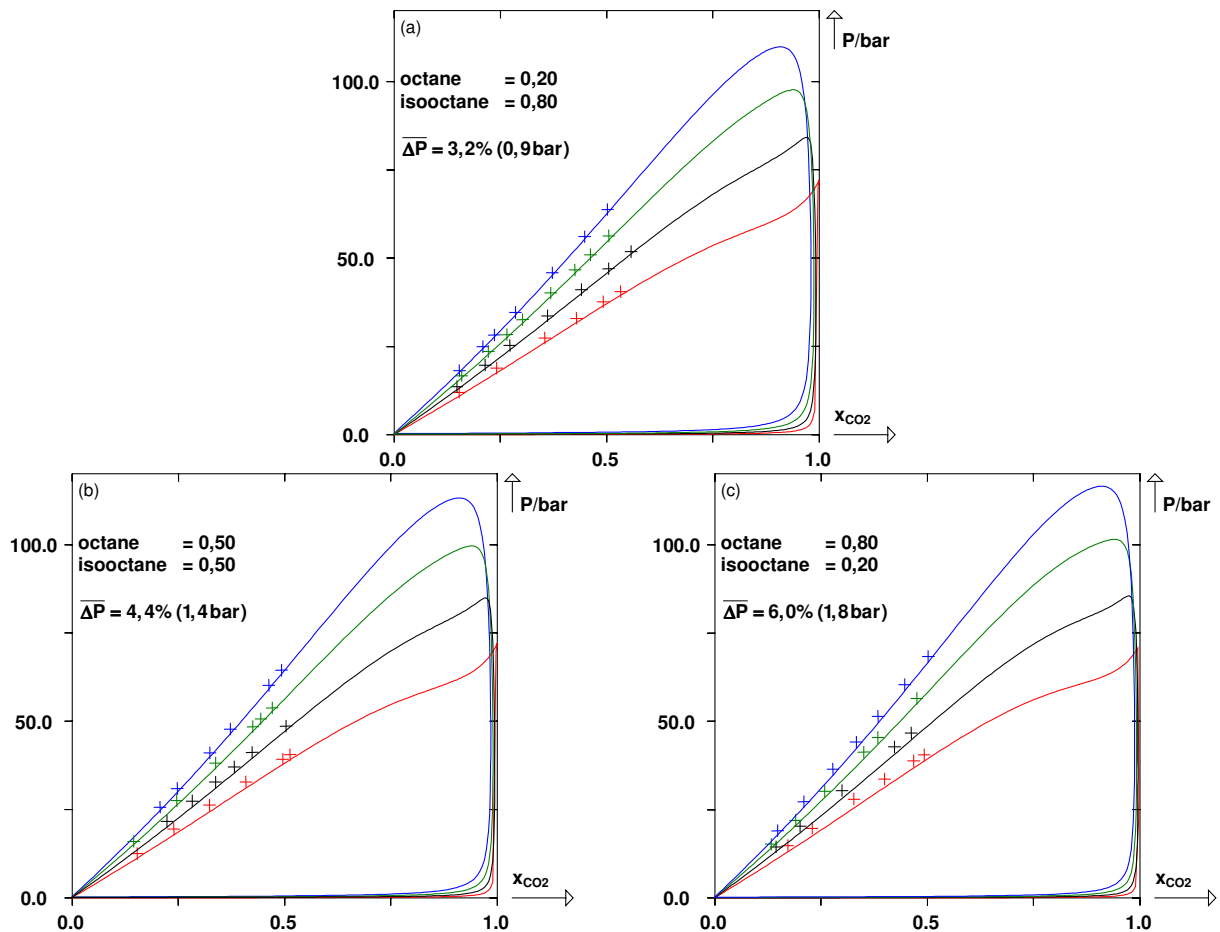


Figure IV.2. Evolution de la pression de bulle et de rosée du pseudo-binaire  $\text{CO}_2$  (1) – octane/isooctane (2) [638] à quatre températures différentes :  $T_1 = 303,15 \text{ K}$ ,  $T_2 = 318,15 \text{ K}$ ,  $T_3 = 333,15 \text{ K}$  et  $T_4 = 346,35 \text{ K}$ . La composition initiale du mélange octane/isooctane est précisée dans chaque graphique.

Les écarts moyens en pression sont donnés sur chaque graphique de la figure IV.2. et il est intéressant de noter que plus le mélange initial octane/isooctane est riche en octane, plus l'écart entre le modèle PPR78 et les points expérimentaux est important. Cependant, ce mélange ternaire est bien prédit par le modèle puisque les écarts restent faibles. L'écart global entre les 76 points expérimentaux (tous représentés figure IV.2.) et le modèle est de 4,5% (1,3 bar).

#### IV.A.3. Le système $\text{CO}_2$ – cyclohexane – naphthalène

En 1989, Al-Sahhaf et al. [780] ont mesuré 48 points de bulle du système ternaire  $\text{CO}_2$  – cyclohexane – naphthalène à 348,15 K, 368,15 K et 393,15 K. Pour ce faire, ils ont réalisé deux mélanges cyclohexane – naphthalène de compositions légèrement différentes et ont ensuite injecté plusieurs quantités de  $\text{CO}_2$  dans ces mélanges en mesurant, pour chaque injection, la pression de bulle du ternaire. Nous pouvons donc à nouveau traiter ce système ternaire comme un pseudo-binaire  $\text{CO}_2$

(1) – cyclohexane/naphtalène (2). Les points expérimentaux ainsi que les courbes isothermes calculées sont présentées figure IV.3.

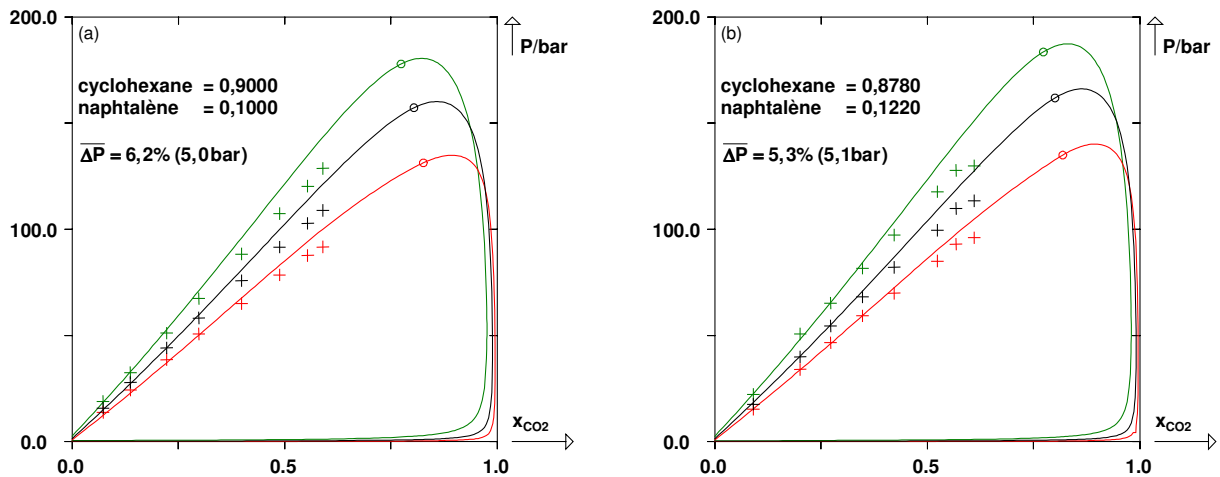


Figure IV.3. Evolution de la pression de bulle et de rosée du pseudo-binaire  $\text{CO}_2$  (1) – cyclohexane/naphtalène (2) [780] à trois températures différentes :  $T_1 = 348,15 \text{ K}$ ,  $T_2 = 368,15 \text{ K}$  et  $T_3 = 393,15 \text{ K}$ . La composition de départ du mélange cyclohexane/naphtalène est précisée dans chaque graphique.

Alors que les points critiques de systèmes binaires se trouvent toujours au maximum ou au minimum de pression du diagramme de phase isotherme, ce n'est pas le cas pour les systèmes multiconstituants. Dans le cas du ternaire étudié par Al-Sahhaf et al., on remarque que le point critique calculé par le modèle PPR78 se trouve légèrement à gauche du maximum de la courbe isotherme.

La figure IV.3. montre que l'écart entre la pression de bulle mesurée et celle calculée par le modèle augmente lorsque la quantité de  $\text{CO}_2$  injectée augmente mais les écarts reportés sur chaque graphique montrent que la prédiction est tout à fait correcte.

De manière à corréliser leurs données expérimentales avec l'équation d'état de Peng et Robinson, Al-Sahhaf et al. ont ajusté quatre paramètres (2  $k_{ij}$  et 2  $l_{ij}$ ). Par cette méthode, ils obtinrent un écart global de 8,0% entre leurs données et les valeurs calculées. Avec le modèle PPR78, nous obtenons un écart global d'environ 5,8% (5,0 bar). Dans ce cas, l'utilisation du modèle PPR78 présente donc un double avantage. D'une part, cela ne nécessite aucun ajustement et d'autre part, les résultats obtenus sont meilleurs que ceux obtenus par la méthode traditionnelle d'ajustement de paramètres sur les données du système traité.

## IV.B. Mélanges synthétiques de Shariati [815,816]

En 1998, Shariati et al. [815,816] ont mesuré les pressions de bulle, entre 311 K et 470 K, de fractions synthétiques  $C_{6+}$  constituées de paraffines, de naphènes et d'aromatiques. Ils réalisèrent les mesures sur des mélanges synthétiques en contact avec du méthane [815] puis en contact avec du  $CO_2$  [816]. Les propriétés critiques de tous les constituants des mélanges étant connues, il est très intéressant de tester le modèle PPR78 sur ces systèmes.

### IV.B.1. Fractions synthétiques en présence de méthane

Les sept mélanges étudiés contiennent de quatre à six constituants, dont du méthane à hauteur d'environ 25%. Les enveloppes de phase calculées et les points expérimentaux sont présentés figure IV.4. La composition du mélange et l'écart entre le modèle PPR78 et les mesures expérimentales sont précisés dans chaque graphique de la figure. Pour ces sept systèmes, de bonnes représentations sont obtenues. Shariati et al. ont utilisé l'équation d'état de Peng et Robinson (PR) pour modéliser les mélanges étudiés. Pour chaque système, ils ont ajusté sur les données expérimentales les coefficients d'interaction binaire entre le méthane et les autres constituants du mélange. Ainsi, ils ont ajusté 3, 4 ou 5  $k_{ij}$  par mélange. Les écarts obtenus par cette méthode peuvent être comparés à ceux obtenus par le modèle PPR78 (voir tableau IV.1.). Il est intéressant de noter que même en ajustant plusieurs  $k_{ij}$  sur les données mesurées pour chaque système, les écarts ainsi obtenus par Shariati sont quasiment toujours légèrement supérieurs à ceux obtenus en utilisant le modèle PPR78. Même si les deux méthodes donnent de très bons résultats, Shariati et al. ont du ajuster, au total, 14  $k_{ij}$  différents pour y parvenir alors que l'utilisation du modèle PPR78 ne nécessite pas d'ajustements.

Tableau IV.1. Comparaison des résultats obtenus par PPR78, PR<sup>a</sup>, PR<sup>b</sup>, PSRK<sup>b</sup>, CORGC<sup>b</sup> et SAFT-VR<sup>c</sup> sur les pressions de bulle des mélanges de Shariati [815]

Mélange	Nombre de points	Ecart entre les pressions mesurées et calculées/%					
		PPR78	PR <sup>a</sup>	PR <sup>b</sup>	PSRK <sup>b</sup>	CORGC <sup>b</sup>	SAFT-VR <sup>c</sup>
(a)	17	1,94	2,38	-	-	-	-
(b)	17	1,26	1,82	-	-	-	-
(c)	17	1,85	1,67	-	-	-	-
(d)	17	2,86	3,13	3,34	7,89	13,00	7,00
(e)	13	0,69	2,25	2,14	11,59	9,86	10,57
(f)	13	2,24	3,07	3,32	4,79	8,27	7,78
(g)	13	1,19	2,52	2,31	9,32	9,00	5,11
Global	107	1,76	2,38	-	-	-	-

<sup>a</sup> PR avec  $k_{ij}$  entre le méthane et les autres constituants ajustés sur les données expérimentales. Valeurs issues de Shariati et al. [815].

<sup>b</sup> Utilisation de la méthode CORGC de caractérisation pour la fraction  $C_{6+}$ . La composition réelle du mélange n'est pas utilisée dans ce cas. Valeurs issues de Shariati et al. [817].

<sup>c</sup> Utilisation de la méthode CORGC de caractérisation pour la fraction  $C_{6+}$ . La composition réelle du mélange n'est pas utilisée dans ce cas. Valeurs issues de Sun et al. [818].

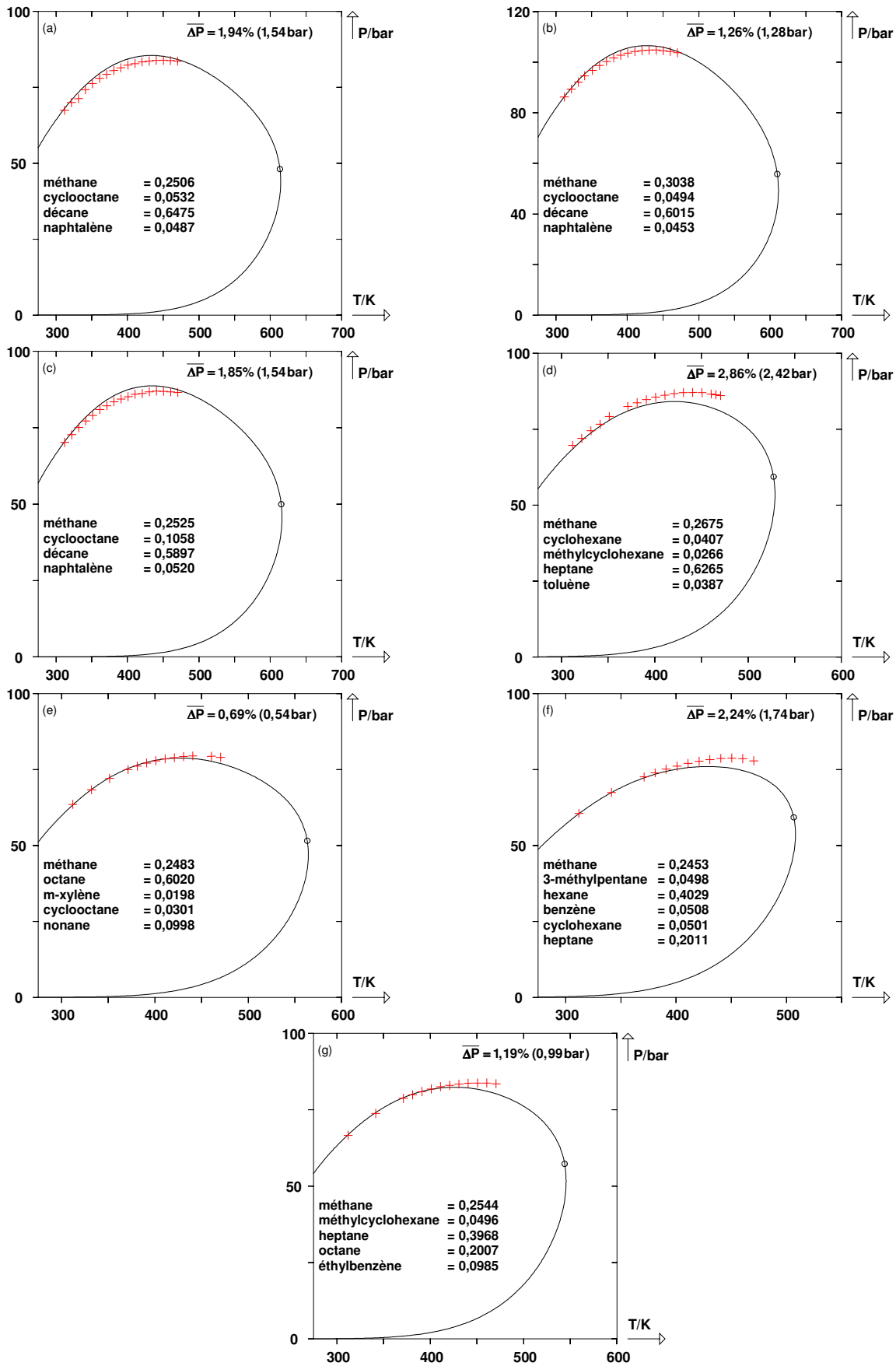


Figure IV.4. Points expérimentaux et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 des sept mélanges de Shariati et al. [815] contenant du méthane. Les compositions de chaque mélange et les écarts sont donnés dans chaque graphique.

A titre d'information, nous avons également reporté dans les quatre dernières colonnes du tableau IV.1. les écarts obtenus ultérieurement par Shariati et al. [817] et Sun et al. [818]. Il faut signaler que ces résultats ont été obtenus sans utiliser la composition réelle des mélanges mais en utilisant une méthode de caractérisation de la fraction  $C_{6+}$  de chaque mélange. Après caractérisation de la fraction  $C_{6+}$ , ces auteurs ont prédit le comportement des mélanges de différentes manières : par l'équation d'état PR [817], par le modèle prédictif PSRK [817], par la méthode de contributions de groupes CORGC (*Chain Of Rotators Group Contribution*) [817] ou encore par l'approche SAFT-VR (*Statistical Associating Fluid Theory – Variable Range*) [818]. Comme ces auteurs n'ont pas utilisé la composition réelle des mélanges mais une méthode de caractérisation, il est difficile de comparer leurs résultats aux nôtres étant entendu qu'une telle démarche conduit nécessairement à de moins bons résultats. Signalons que l'équation d'état CORGC est une combinaison de l'équation d'état COR et de l'équation d'état de Redlich et Kwong. L'approche SAFT-VR est une version de l'approche SAFT qui est basée sur la théorie des perturbations de Wertheim. Ce concept présente les molécules comme des chaînes de segments (sphériques) qui interagissent via des forces répulsives et attractives. Dans l'approche SAFT-VR, les interactions de répulsion-dispersion sont modélisées à l'aide d'un potentiel carré avec une partie attractive de largeur variable.

#### IV.B.2. Fractions synthétiques en présence de $CO_2$

Des fractions synthétiques  $C_{6+}$  comparables à celles qui viennent d'être traitées ont ensuite été mises en contact avec du  $CO_2$  par les mêmes auteurs [816]. Ils étudièrent six mélanges différents dans la même gamme de températures que précédemment. Chaque mélange contient trois ou quatre constituants dont du  $CO_2$  à hauteur d'environ 25%. Comme précédemment, Shariati et al. ont corrélé leurs données par l'équation d'état PR en ajustant les  $k_{ij}$  entre le  $CO_2$  et les autres constituants. Les écarts obtenus de cette façon ainsi que ceux obtenus en utilisant le modèle PPR78 sont listés dans le tableau IV.2. Les écarts obtenus en utilisant une méthode de caractérisation pour la fraction  $C_{6+}$  et divers modèles sont également donnés dans le tableau IV.2. à titre d'information.

Tableau IV.2. Comparaison des résultats obtenus par PPR78, PR<sup>a</sup>, PR<sup>b</sup>, PSRK<sup>b</sup>, CORGC<sup>b</sup> et SAFT-VR<sup>c</sup> sur les pressions de bulle des mélanges de Shariati [816]

Mélange	Nombre de points	Ecart entre les pressions mesurées et calculées/%					
		PPR78	PR <sup>a</sup>	PR <sup>b</sup>	PSRK <sup>b</sup>	CORGC <sup>b</sup>	SAFT-VR <sup>c</sup>
(a)	17	4,39	1,99	5,72	4,72	3,77	12,93
(b)	17	4,65	1,67	-	-	-	-
(c)	17	3,09	1,82	4,44	11,03	8,01	9,29
(d)	17	3,35	1,87	2,78	15,54	11,38	8,41
(e)	17	3,84	2,15	3,90	14,91	10,45	7,93
(f)	17	4,88	1,25	-	-	-	-
Global	102	4,03	1,79	-	-	-	-

<sup>a</sup> PR avec  $k_{ij}$  entre le méthane et les autres constituants ajustés sur les données expérimentales. Valeurs issues de Shariati et al. [816].

<sup>b</sup> Utilisation de la méthode CORGC de caractérisation pour la fraction  $C_{6+}$ . La composition réelle du mélange n'est pas utilisée. Valeurs issues de Shariati et al. [817].

<sup>c</sup> Utilisation de la méthode CORGC de caractérisation pour la fraction  $C_{6+}$ . La composition réelle du mélange n'est pas utilisée. Valeurs issues de Sun et al. [818].

Cette fois, c'est la méthode classique, employée par Shariati et al. qui donne les écarts les plus faibles (environ deux fois plus faibles qu'avec PPR78) pour le calcul des pressions de bulle. Nous avons signalé, au chapitre précédent, que les binaires  $\text{CO}_2$  – aromatiques sont les binaires les moins bien représentés par le modèle PPR78. Il n'est donc pas étonnant que les mélanges qui contiennent un composé aromatique (mélanges (a), (b), (e) et (f) de la figure IV.5.) soient ceux pour lesquels l'écart est le plus élevé. Mais même pour ces systèmes, l'écart absolu en pression ne dépasse jamais 2,0 bar, ce qui est un très bon résultat pour une approche purement prédictive. Pour obtenir une si bonne représentation de ces six systèmes, Shariati et al. ont ajusté au total 9  $k_{ij}$  sur leurs données expérimentales.

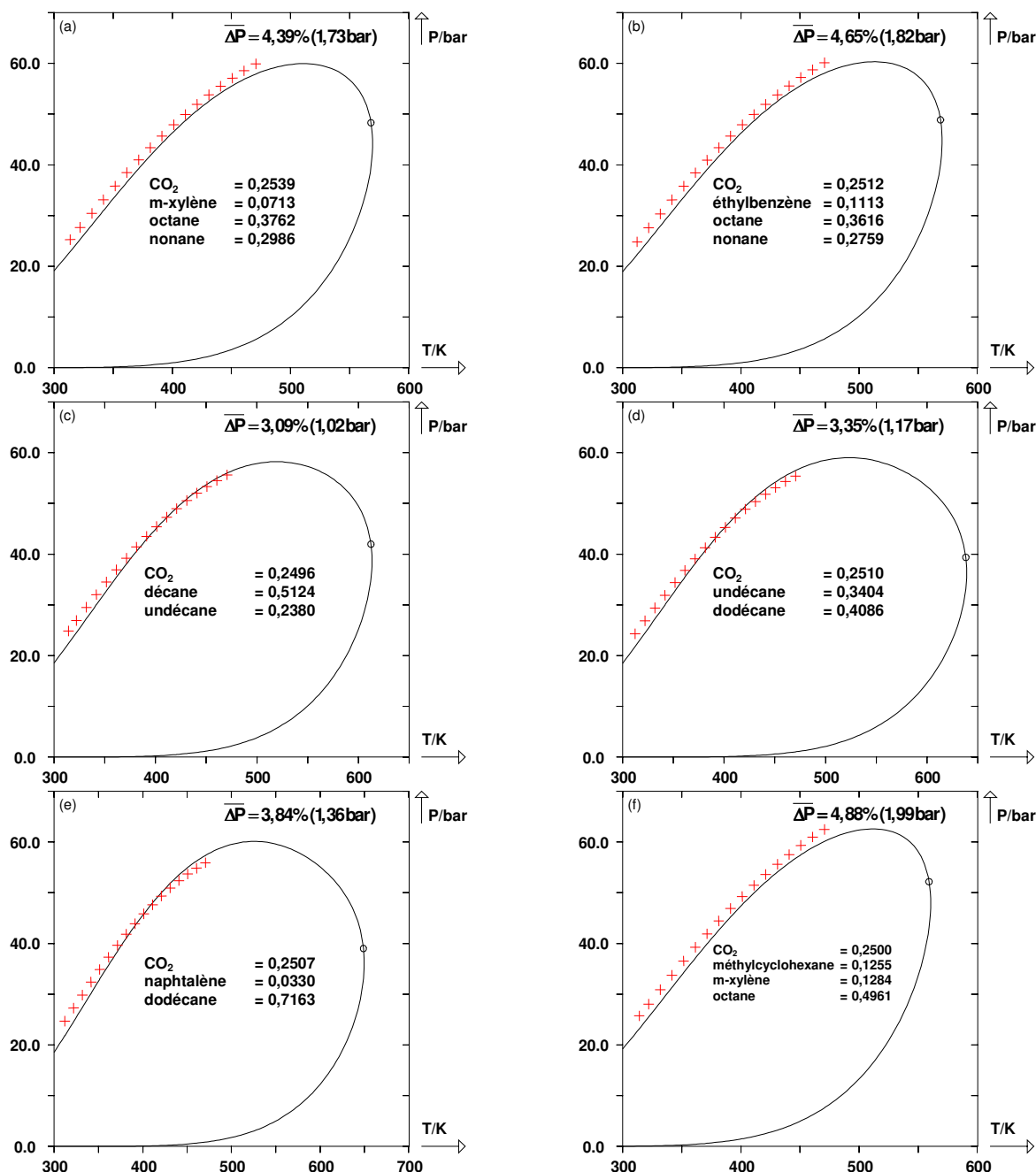


Figure IV.5. Points expérimentaux et isoplèthes calculées par le modèle PPR78 des six mélanges de Shariati et al. [816] contenant du  $\text{CO}_2$ . Les compositions de chaque mélange et les écarts sont donnés dans chaque graphique.

## IV.C. Mélanges de type gaz naturels

Nous allons traiter dans cette partie des mélanges très volatils qui peuvent être assimilés à des gaz naturels. Evidemment, la composition des mélanges traités ci-dessous est moins complexe que celle de gaz réels. Mais les systèmes traités ont tous en commun de n'être constitués que de composés relativement légers et d'avoir une haute teneur en méthane (72% au minimum).

### IV.C.1. Mélanges ternaires à forte teneur en méthane

Les deux mélanges dont il est question ici sont de simples mélanges ternaires. Le premier est le mélange CO<sub>2</sub> – méthane – propane pour lequel Acosta et al. [581] ont mesuré 25 points de rosée à composition constante. Le second est le système méthane – éthane – propane dont l'enveloppe de phase a été étudiée en totalité par Parikh et al. [819].

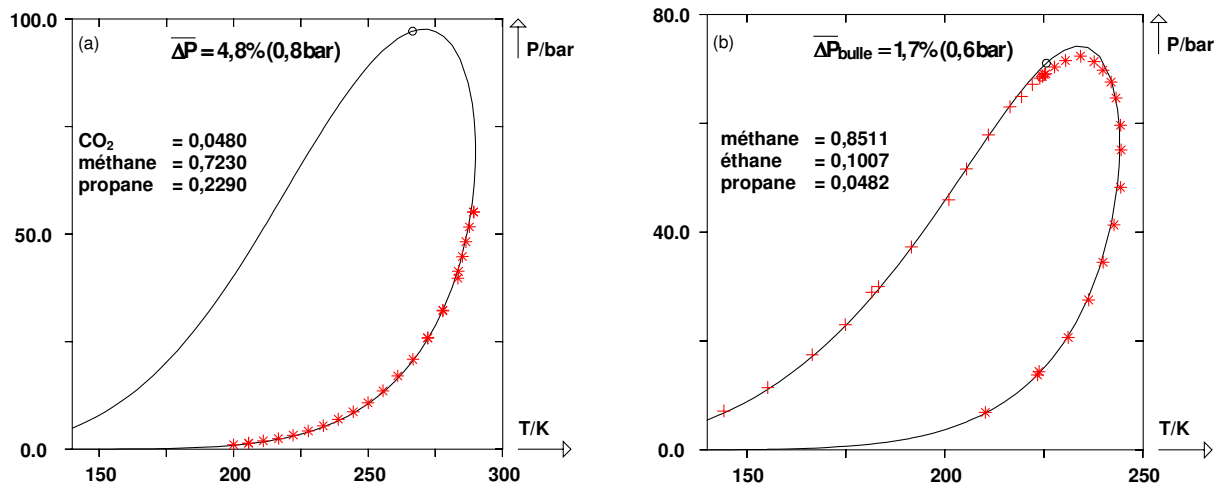


Figure IV.6. Points expérimentaux et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 de deux mélanges ternaires. (a) CO<sub>2</sub> – méthane – propane [581]. (b) méthane – éthane – propane [819].

Comme le montre la figure IV.6., le comportement de ces deux systèmes est très bien décrit par le modèle PPR78. L'écart entre les 25 points de rosée mesurés par Acosta et al. et ceux calculés par le modèle est de 4,8%. Les points mesurés par Parikh et al. sont intéressants car ils décrivent la totalité de l'enveloppe de phase du ternaire méthane – éthane – propane (figure IV.6.). L'écart entre les 14 points de bulle mesurés et le modèle est de 1,7%. De plus, Parikh et al. ont mesuré le point critique de ce ternaire. La température critique calculée par le modèle présente un écart de seulement 0,6% (1,3 K) par rapport à la température mesurée tandis que l'écart concernant la pression critique est de 3,7% (2,6 bar).

La courbe de rosée du système méthane – éthane – propane est également bien décrite. Le maxcondenbar est légèrement surestimé par le modèle d'environ 1,8 bar tandis que le maxcondentherme est parfaitement calculé. En effet, la température maximum de la courbe de rosée calculée est 244,0 K tandis que le point expérimental ayant la plus haute température a été mesuré à 244,4 K. Rappelons ici qu'il est essentiel de représenter correctement la courbe de rosée d'un gaz. En effet, dans le cas d'un gaz "sec", il faut éviter la condensation du gaz lors de son transport en pipelines, condensation qui entraîne une augmentation de la perte de charge et



des problèmes opérationnels dus à l'existence d'un écoulement diphasique. La plus basse température acceptable du gaz est donc sa température de rosée.

#### IV.C.2. Gaz naturels liquéfiés synthétiques

En 1982, Haynes [820] a mesuré les pressions de bulle de plusieurs gaz naturels liquéfiés (GNL) synthétiques à très basse température (entre 110 K et 130 K). Les deux GNL que nous avons choisi d'étudier sont constitués de cinq alcanes linéaires (du méthane au pentane) et de deux alcanes ramifiés (2-méthylpropane et 2-méthylbutane). Les compositions de ces deux GNL (GNLA et GNLB) sont données dans la figure IV.7.

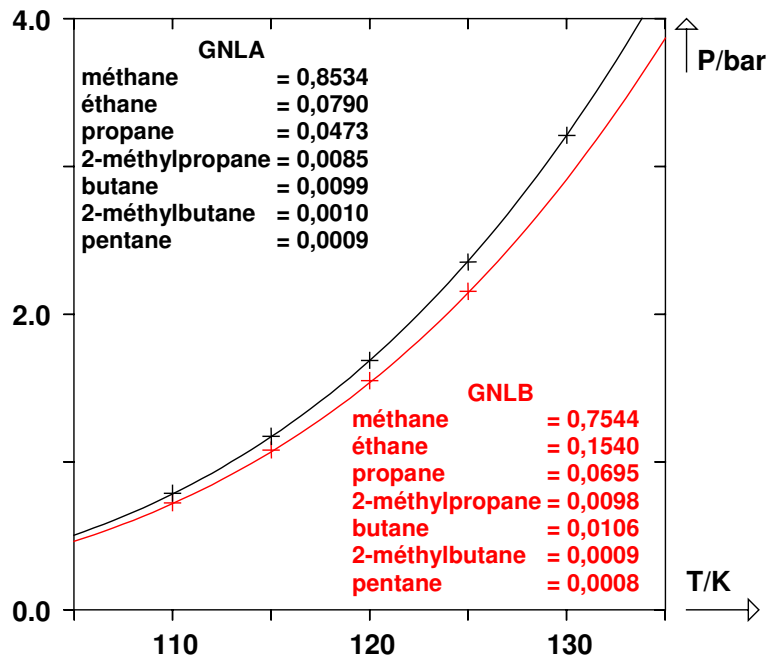


Figure IV.7. Points expérimentaux [820] et courbes de bulle calculées par le modèle PPR78 de deux gaz naturels liquéfiés synthétiques.

Pour ces deux mélanges, des résultats quasi parfaits sont obtenus et les écarts entre les points de bulle expérimentaux et ceux calculés par le modèle PPR78 sont très faibles. Pour le GNLA, l'écart moyen en pression est de 0,23% et pour le GNLB, celui-ci est de 0,89%. A titre de comparaison, si l'on choisit d'utiliser l'équation d'état PR en supposant que tous les  $k_{ij}$  sont nuls, l'écart moyen s'élève à 1,59% pour le GNLA et à 3,42% pour le GNLB.

#### IV.C.3. Mélanges très volatils à neuf constituants de type gaz naturels

Davis et al. [821] ont étudié dix mélanges très volatils de type gaz naturels. Parmi ces dix mélanges, huit contiennent de l'azote. Le groupe  $N_2$  n'étant pas encore présent dans le modèle PPR78, nous ne pouvons traiter ces mélanges. Cependant, deux gaz étudiés par Davis peuvent être traités par le modèle PPR78 dans sa forme actuelle puisqu'ils contiennent des alcanes linéaires (du méthane à l'hexane), des alcanes ramifiés et du  $CO_2$ . La composition des deux gaz est détaillée dans le tableau IV.3.

En plus des points de bulle et de rosée, le point critique de chaque gaz a été mesuré. La figure IV.8. regroupe les points expérimentaux et les enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 des deux gaz naturels.

Les écarts obtenus entre les mesures expérimentales et le modèle sont reportés dans chaque graphique de la figure IV.8. Les faibles écarts obtenus prouvent une nouvelle fois que les mélanges "légers", de type gaz naturels sont, en général, très bien représentés par le modèle. Le point critique du gaz (a) est calculé avec un écart de 0,9% (1,8 K) en température et de 4,3% (2,7 bar) en pression. En ce qui concerne le gaz (b), l'écart au point critique est de 0,8% (1,6 K) en température et de 3,9% (2,1 bar) en pression.

Tableau IV.3. Compositions de deux mélanges de type gaz naturels [821]

Constituants	Fraction molaire	
	Gaz (a)	Gaz (b)
CO <sub>2</sub>	0,0120	0,0044
méthane	0,9106	0,9675
éthane	0,0441	0,0160
propane	0,0191	0,0070
2-méthylpropane	0,0033	0,0014
butane	0,0060	0,0020
2-méthylbutane	0,0021	0,0007
pentane	0,0013	0,0005
hexane	0,0015	0,0005

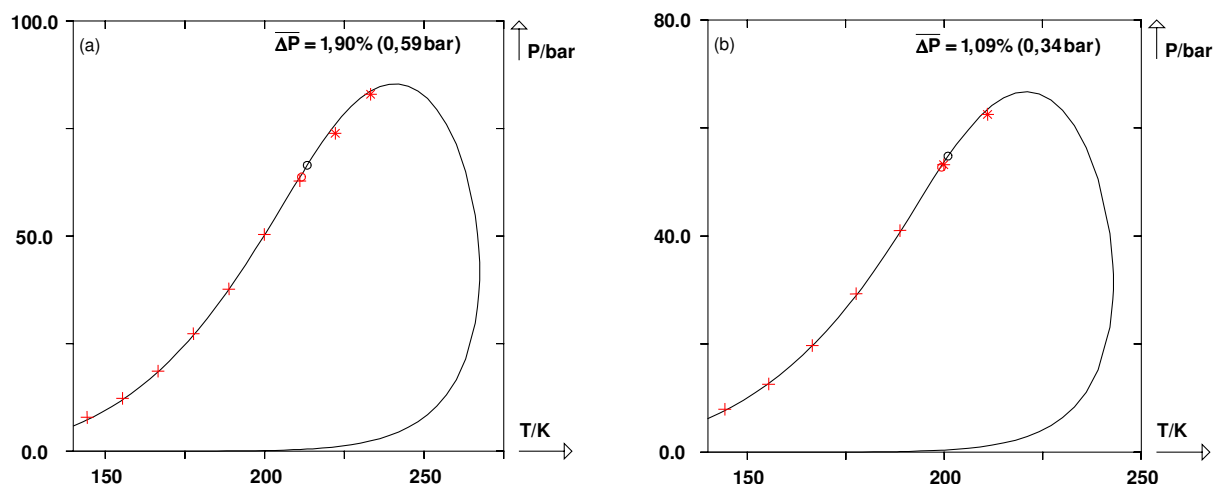


Figure IV.8. Points expérimentaux [821] et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 de deux gaz naturels.

## IV.D. Gaz à condensats et bruts synthétiques

Les systèmes traités au cours de cette partie peuvent être assimilés à des gaz à condensats synthétiques ou des pétroles bruts synthétiques. Certains de ces mélanges ne sont constitués que de paraffines tandis que d'autres contiennent des paraffines, des naphènes et des aromatiques. De plus, plusieurs auteurs ont étudié l'influence sur la pression de saturation de l'injection de gaz ( $\text{CO}_2$  pur ou gaz naturels synthétiques) dans un brut synthétique. Les résultats de ces mesures expérimentales, couramment appelées swelling test, seront comparés aux prédictions réalisées à l'aide du modèle PPR78.

### IV.D.1. Enveloppes de phases de mélanges synthétiques

#### IV.D.1.a. Gaz à condensats synthétiques

Ces fluides présentent en général une large zone de condensation rétrograde. Le point critique liquide – vapeur peut être rejeté à très basse température ou ne pas exister. Ces fluides sont riches en méthane mais peuvent contenir des quantités significatives de composés lourds.

Gozalpour et al. [822] ont mesuré six points de rosée d'un mélange de cinq alcanes entre 278 K et 383 K. Si le mélange contient plus de 80% de méthane, il est important de noter la présence d'environ 2% d'hexadécane. La figure IV.9. montre les six points expérimentaux ainsi que l'enveloppe de phase calculée par le modèle PPR78.

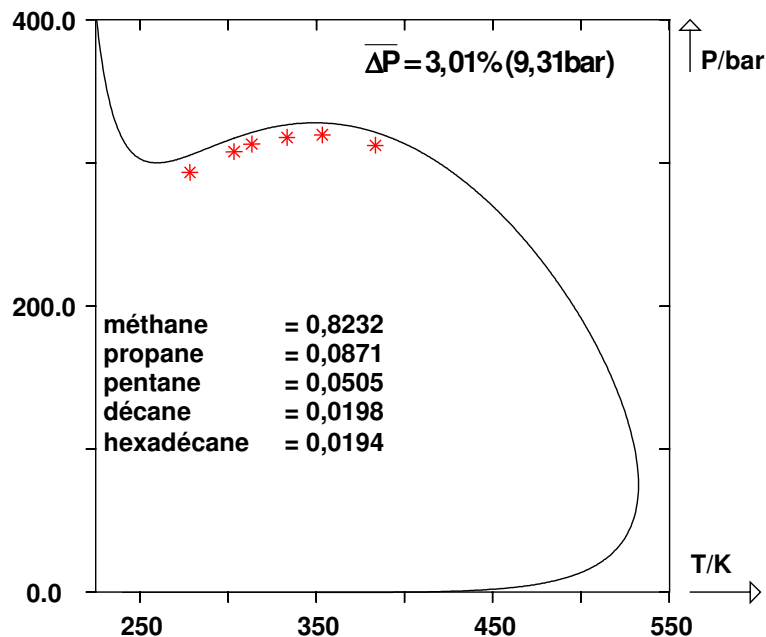


Figure IV.9. Points de rosée expérimentaux [822] et enveloppe de phase calculée par le modèle PPR78 d'un gaz à condensats synthétique.

Un écart plus ou moins constant d'environ 9,3 bar est observé entre les points expérimentaux et les points calculés mais, comme le montre la figure IV.9., la forme de la courbe de rosée est parfaitement reproduite par le modèle dans la zone où les mesures ont été réalisées.

Pour leur part, Jensen et al. [823] ont préparé trois mélanges synthétiques essentiellement constitués de méthane et de pentane. Les trois mélanges ne varient que par le constituant lourd. Pour le premier, c'est le tétracosane qui est le constituant le plus lourd du mélange. Pour le deuxième, le tétracosane est remplacé par le naphthalène tandis le troisième mélange contient à la fois du tétracosane et du naphthalène. La composition exacte des trois fluides est donnée figure IV.10.

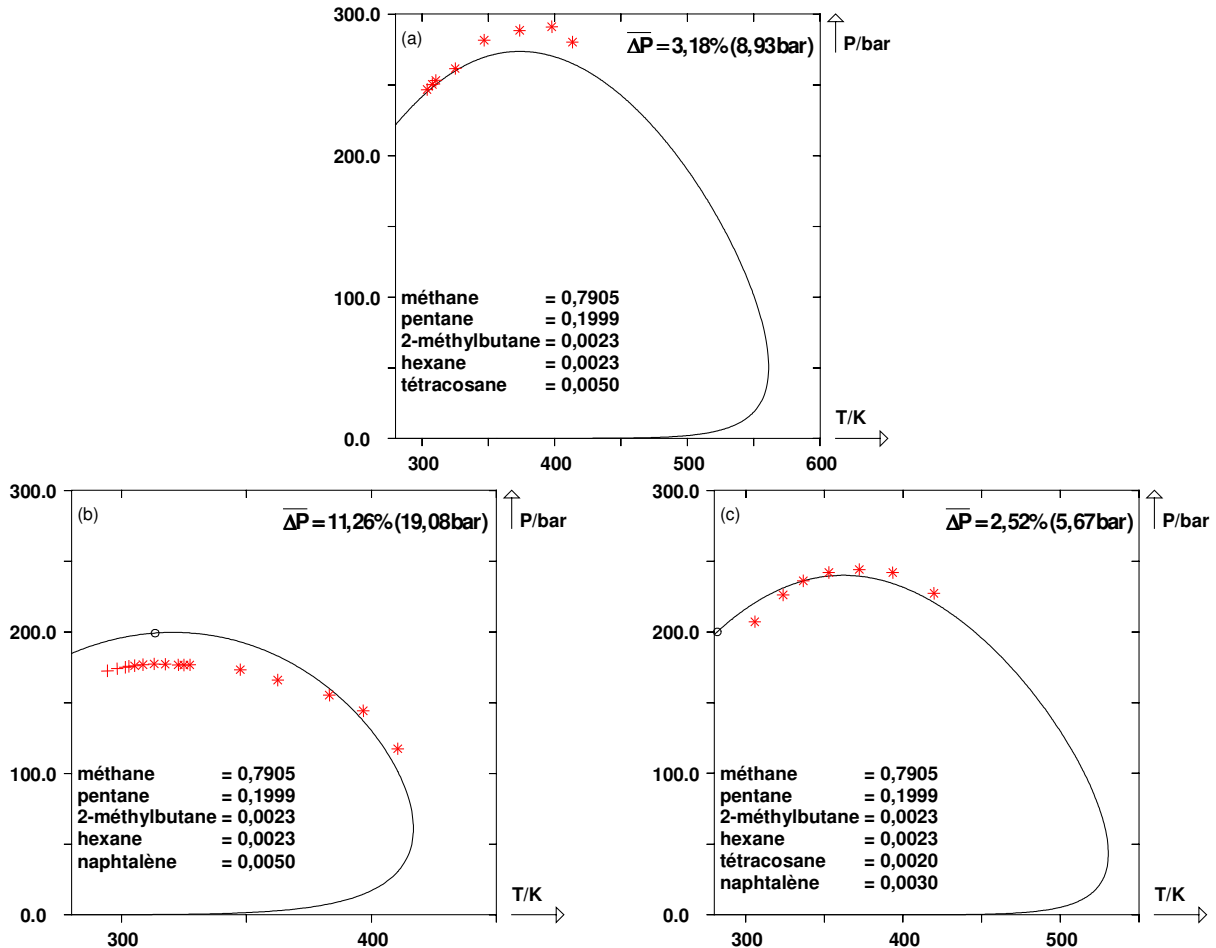


Figure IV.10. Points expérimentaux [823] et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 de trois fluides synthétiques. Les compositions et les écarts sont précisés dans chaque graphique.

Pour les propriétés critiques du tétracosane, nous prenons celles déjà évoquées au chapitre précédent (III.B.1.a.).

Lorsque la fraction lourde du mélange est du tétracosane (voir figure IV.10.(a)), un comportement rétrograde classique est observé : seuls des points de rosée ont été mesurés entre 303 K et 413 K. Les résultats obtenus sont relativement bons.

Lorsque le tétracosane est remplacé par du naphthalène (voir figure IV.10.(b)), les pressions de saturation diminuent nettement (d'environ 100 bar) et les auteurs ont noté la présence d'un point critique liquide – vapeur (qu'ils n'ont pas précisément mesuré) à une température d'environ 303 K. Le mélange se comporte donc comme un gaz à condensats à haute température tandis qu'aux alentours de 300 K, il se comporte plutôt comme un pétrole brut. Il est très intéressant de noter qu'une telle différence de comportement n'est engendrée que par le remplacement du tétracosane par du naphthalène, tétracosane et naphthalène qui ne sont présents qu'à hauteur de 0,5% dans le mélange (a) et (b), respectivement. Cette fois, même si la représentation par le modèle PPR78 est qualitativement correcte, l'écart est plus

important à cause de la présence du naphthalène comme seul constituant lourd du mélange. Concernant le point critique, le modèle PPR78 surestime la température critique d'environ 10 K puisque la température critique calculée est de 313,35 K.

Pour un mélange contenant à la fois du tétracosane et du naphthalène (voir figure IV.10.(c)), les pressions de rosée sont bien calculées par le modèle puisque l'écart se limite à 2,5%.

#### IV.D.1.b. Bruts synthétiques de Daridon et al. [824]

En 1996, Daridon et al. [824] ont préparé quatre mélanges synthétiques contenant environ 45% de méthane, 45% de décane et 10% d'alcane linéaires lourds de l'octadécane au triacontane. Au total, 54 points de bulle ont été mesurés entre 291 K et 423 K.

Les propriétés critiques des corps purs plus lourds que l'eicosane étant inconnues, nous avons choisi d'utiliser les valeurs de la base de données DIPPR [825], sauf pour le tétracosane pour lequel nous prenons les paramètres déjà cités.

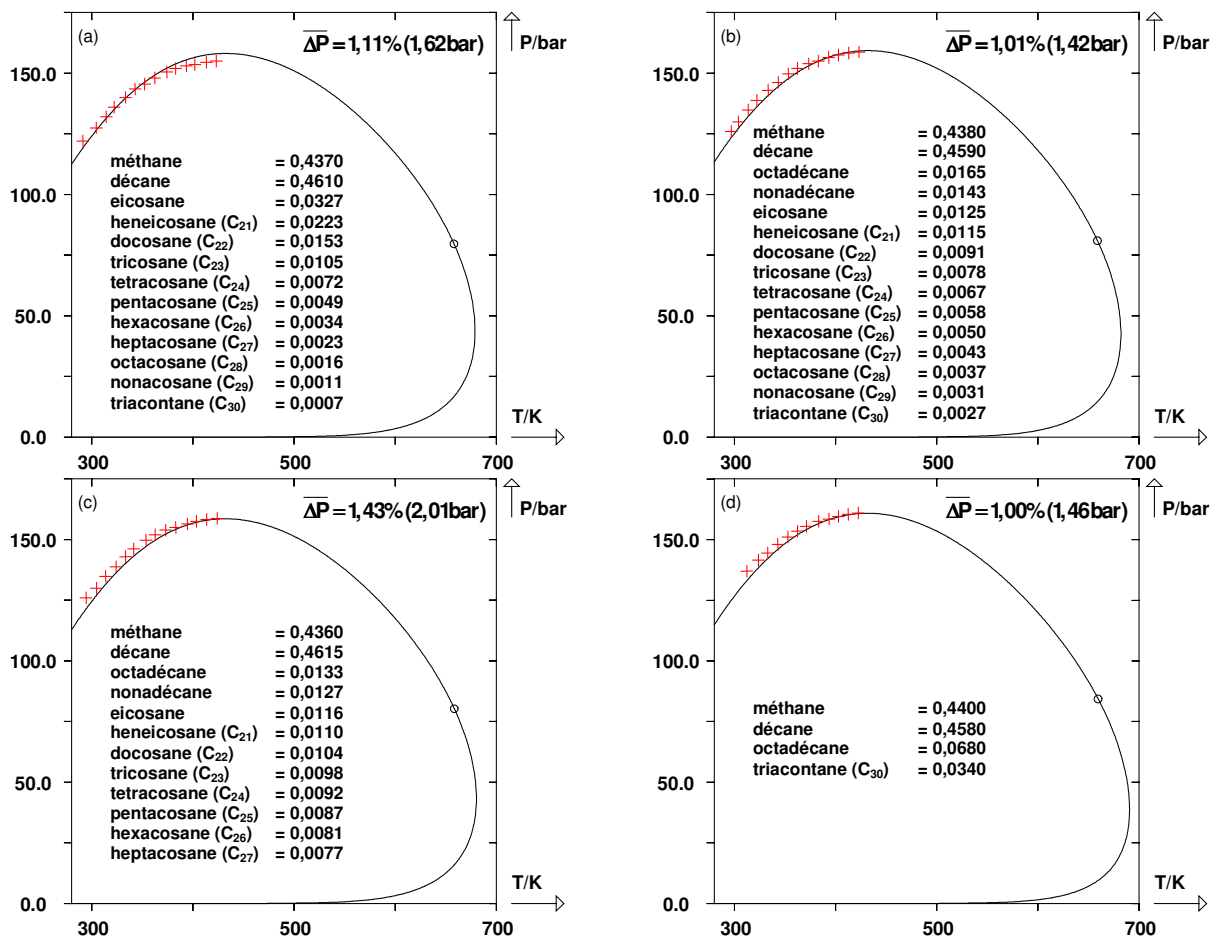


Figure IV.11. Points expérimentaux et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 des quatre fluides synthétiques de Daridon et al. [824]. Les compositions et les écarts sont précisés dans chaque graphique.

Comme l'atteste la figure IV.11., de très bons résultats sont obtenus. Les études portant sur de tels mélanges sont assez rares. C'est pourquoi d'autres auteurs ont cherché à modéliser ces données en utilisant différents modèles dont des modèles de type Equation d'état /  $g^E$ . Boukouvalas et al. [826] ont ainsi utilisé les données mesurées par Daridon pour comparer le modèle LCVM au modèle MHV2 (*Modified Huron-Vidal Second order*) tandis que Voutsas et al. [827] ont représenté

le comportement de ces fluides par le modèle UMR-PRU (*Universal Mixing Rule applied to the  $t$ -mPR EOS and UNIFAC model*) qui combine un modèle de coefficient d'activité de type UNIFAC et une équation d'état cubique de type PR modifiée [827]. Le tableau IV.4. rassemble les écarts entre les points de bulle expérimentaux et ceux calculés par les modèles PPR78, LCVM, MHV2 et UMR-PRU.

Tableau IV.4. Comparaison des résultats obtenus par PPR78, LCVM<sup>a</sup>, MHV2<sup>a</sup>, et UMR-PRU<sup>b</sup> sur les pressions de bulle des mélanges de Daridon [824]

Mélange	Nombre de points	Écarts entre les pressions mesurées et calculées/%			
		PPR78	LCVM <sup>a</sup>	MHV2 <sup>b</sup>	UMR-PRU <sup>b</sup>
(a)	14	1,1	4,1	37,6	2,2
(b)	14	1,0	6,0	35,4	4,2
(c)	14	1,4	5,4	35,9	3,6
(d)	12	1,0	0,9	49,4	5,6
Global	54	1,1	4,2	39,2	3,8

<sup>a</sup> Valeurs issues de Boukouvalas et al. [826].

<sup>b</sup> Valeurs issues de Voutsas et al. [827].

Pour les trois premiers mélanges, les écarts les plus faibles sont obtenus par le modèle PPR78 tandis que, pour le mélange (d), le modèle LCVM donne un résultat légèrement meilleur que PPR78.

Sur l'ensemble des points, c'est nettement le modèle PPR78 qui est le plus efficace mais le tableau IV.4. indique également que les modèles LCVM et UMR-PRU sont de bons modèles prédictifs. Au contraire, le modèle MHV2 échoue totalement dans la représentation de ces systèmes.

#### IV.D.1.c. Bruts synthétiques de Le Roy et al. [386]

En 1997, Le Roy et al. [386] ont étudié quatre fluides synthétiques rassemblant des constituants clés des fluides pétroliers. Les mélanges contiennent de 15 à 18 composés d'une grande variété. La composition des quatre fluides préparés par Le Roy est détaillée dans le tableau IV.5.

Parmi les alcanes linéaires, on peut noter la présence d'hexadécane et d'hexatriacontane. Les mélanges contiennent deux alcanes ramifiés lourds mais aussi des naphthènes, des aromatiques et des composés poly-aromatiques comme le 1-méthyl-naphtalène, le phénanthrène et le phényldodécane. Le 9,10-dihydrophénanthrène est quant à lui un composé naphténo-aromatique et c'est pour cette raison qu'il a été inclus au mélange.

Pour les nombreux hydrocarbures lourds présents dans les mélanges, les propriétés critiques et facteurs acentriques sont requis afin de pouvoir utiliser notre modèle. En ce qui concerne l'hexatriacontane et le dodécylbenzène, nous utilisons les valeurs présentes dans la base de données DIPPR [825]. Malheureusement, le 2,6,10,14-tétraméthylpentadécane et le 9,10-dihydrophénanthrène sont absents de cette base de données. Pour ces deux corps purs, nous avons donc à nouveau recours à la méthode de contributions de groupes de Constantinou et Gani [28,29].

Enfin, Le Roy et al. ont donné la composition de leurs mélanges en xylène et en décaline, sans plus de précision. Nous supposons donc que le xylène utilisé est un mélange équimolaire d'o-xylène, de m-xylène et de p-xylène. Nous supposons également que la composition donnée en décaline correspond en fait à un mélange équimolaire de cis-décaline et de trans-décaline.

Tableau IV.5. Compositions des quatre bruts synthétiques de Le Roy [386]

Constituants	Fraction molaire			
	Brut A	Brut B	Brut C	Brut D
méthane	0,4040	0,2069	0,2516	0,3415
éthane	-	-	0,1243	0,1687
propane	-	-	0,0885	0,1201
butane	-	-	0,0339	0,0461
pentane	0,2723	0,3624	0,2292	0,1479
décane	0,0828	0,1102	0,0697	0,0450
hexadécane	0,0174	0,0232	0,0147	0,0094
2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane	0,0018	0,0024	0,0015	0,0010
2,6,10,14-tétraméthylpentadécane	0,0102	0,0136	0,0086	0,0055
hexatriacontane	0,0016	0,0021	0,0013	0,0008
méthylcyclohexane	0,1197	0,1592	0,1007	0,0650
décaline	0,0369	0,0491	0,0311	0,0200
toluène	0,0111	0,0147	0,0093	0,0060
xylène	0,0163	0,0217	0,0137	0,0090
1-méthylnaphtalène	0,0171	0,0228	0,0144	0,0093
phényldodécane (dodécylbenzène)	0,0023	0,0031	0,0020	0,0012
phénanthrène	0,0031	0,0041	0,0026	0,0017
9,10-dihydrophénanthrène	0,0034	0,0045	0,0029	0,0018

Pour chaque brut synthétique, les auteurs ont mesuré les pressions de bulle à trois températures : 323 K, 373 K et 413 K. Ces points expérimentaux ainsi que les enveloppes de phase calculées par le modèle sont présentés figure IV.12.

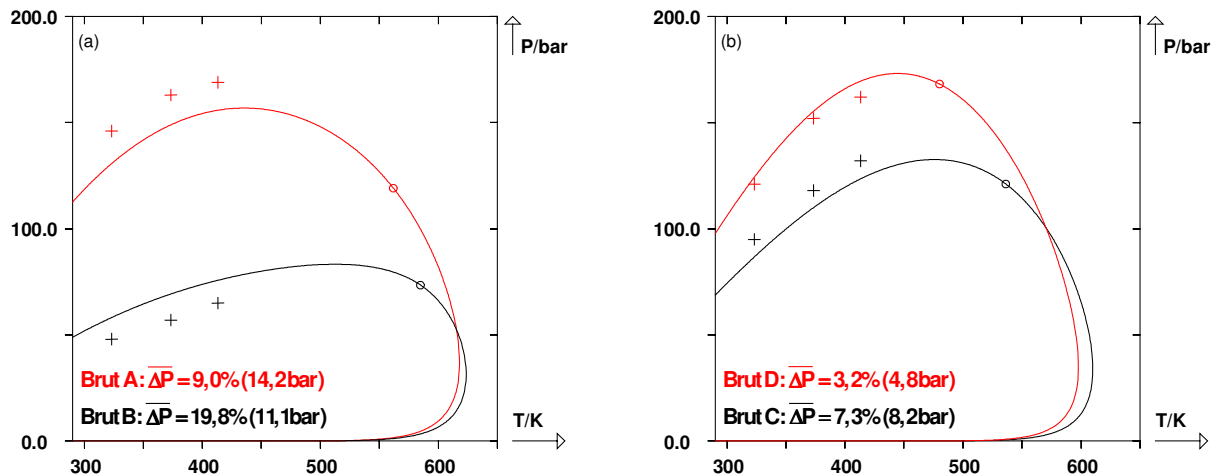


Figure IV.12. Points de bulle expérimentaux et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 des quatre bruts synthétiques de Le Roy et al. [386]. (a) Bruts A et B. (b) Bruts C et D.

Comme le montre la figure IV.12., les meilleurs résultats sont obtenus pour les mélanges contenant les plus grandes quantités de constituants légers (bruts A, C et D) tandis que l'écart atteint 20% pour le brut le plus lourd (brut B). Compte tenu de la relative complexité de ces quatre fluides, les résultats restent satisfaisants puisque les douze points expérimentaux sont représentés avec un écart moyen de 9,8% (9,6

bar). De plus, il faut noter que nous employons ici une méthode purement prédictive et qu'aucune optimisation des propriétés critiques des corps purs lourds (issues de la base de données DIPPR et de la méthode de Constantinou et Gani) n'a été effectuée.

#### IV.D.1.d. Bruts synthétiques de Danesh et al. [828]

Par l'analyse de plusieurs échantillons de pétrole brut de la Mer du Nord, Danesh et al. [828] ont étudié la variation de la concentration des constituants en fonction du nombre d'atomes de carbone et de la masse molaire. Sur la base de cette étude, ils ont ensuite préparé trois fluides synthétiques représentatifs des échantillons analysés : un brut volatil (brut C) et deux bruts "moyens" (bruts A et B).

Chaque mélange contient 25 constituants : des paraffines, des naphènes et des aromatiques. Les compositions précises des trois bruts synthétiques sont données dans le tableau IV.6. Pour le tétracosane, nous utilisons les propriétés critiques déjà utilisées précédemment. Les propriétés de tous les autres composés sont connues.

Tableau IV.6. Compositions des trois bruts synthétiques de Danesh [828]

Constituants	Fraction molaire		
	Brut A	Brut B	Brut C
méthane	0,4680	0,3614	0,7351
éthane	0,0877	0,1217	0,0535
propane	0,0744	0,0805	0,0471
butane	0,0401	0,0581	0,0262
pentane	0,0256	0,0479	0,0100
hexane	0,0177	0,0381	0,0071
heptane	0,0046	0,0036	0,0019
octane	0,0102	0,0108	0,0024
nonane	0,0166	0,0316	0,0070
décane	0,0273	0,0229	0,0117
undécane	0,0237	0,0191	0,0102
dodécane	0,0204	0,0174	0,0089
tridécane	0,0177	0,0147	0,0078
tétradécane	0,0153	0,0132	0,0068
pentadécane	0,0134	0,0122	0,0060
hexadécane	0,0115	0,0095	0,0052
heptadécane	0,0099	0,0085	0,0045
octadécane	0,0087	0,0067	0,0039
nonadécane	0,0075	0,0057	0,0034
eicosane	0,0065	0,0048	0,0030
tétracosane	-	0,0503	-
méthylcyclopentane	0,0225	0,0143	0,0091
cyclohexane	0,0220	0,0145	0,0089
méthylcyclohexane	0,0236	0,0249	0,0098
toluène	0,0072	0,0076	0,0030
o-xylène	0,0179	-	0,0075



Plusieurs expériences ont été réalisées sur ces fluides. Nous nous intéressons ici à la pression de bulle de chaque fluide mesurée à 373,15 K. La figure IV.13. illustre la qualité des résultats obtenus.

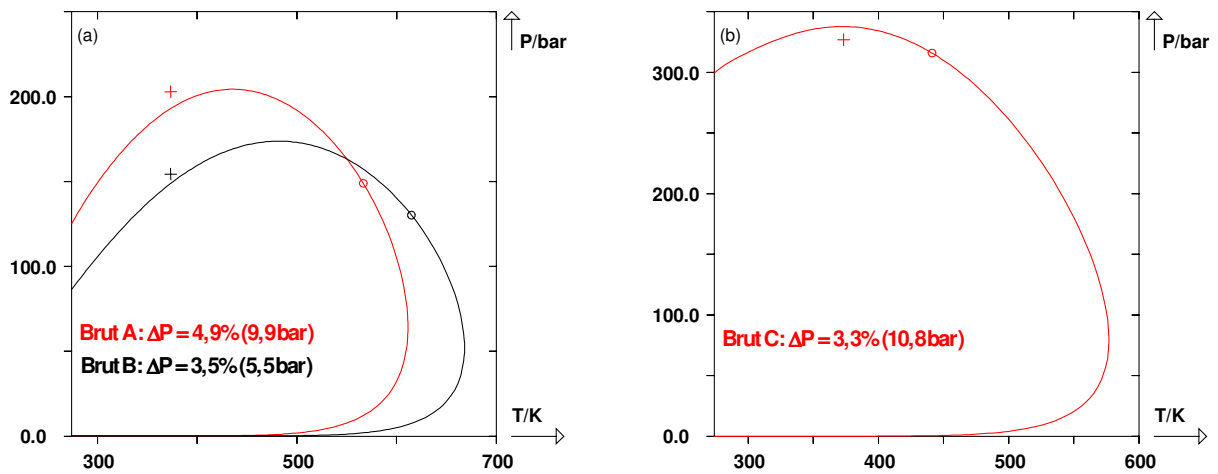


Figure IV.13. Points de bulle expérimentaux et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 des trois bruts synthétiques de Danesh et al. [828]. (a) Bruts A et B. (b) Brut volatil C.

La bonne prédiction des trois points expérimentaux mesurés illustre les solides capacités prédictives du modèle PPR78. Signalons que l'écart absolu reste limité à environ 11 bar dans le cas du brut volatil C alors que la pression de saturation se situe au-delà de 300 bar.

#### IV.D.2. Gonflements de mélanges synthétiques par un gaz

La technique d'injection de gaz dans un gisement pétrolier mature est couramment utilisée pour augmenter la quantité d'hydrocarbures extraits. La récupération assistée du pétrole regroupe plusieurs méthodes dont l'injection de gaz. Le gaz injecté peut être le gaz du gisement lui-même ou bien encore du  $\text{CO}_2$ .

L'injection de gaz a pour effet de modifier la densité, la viscosité, la composition et donc le comportement du pétrole brut en place. L'effet principal de l'injection étant la diminution de la densité du brut dans le réservoir, cette opération est souvent appelée gonflement. Des tests de gonflement sont réalisés en laboratoire dans le but de connaître précisément l'évolution du brut, et notamment de la pression de saturation, en fonction de la quantité de gaz injectée. Si la plupart de ces tests sont réalisés sur des fluides réels, quelques études portant sur des fluides synthétiques ont été publiées.

##### IV.D.2.a. Injection de gaz naturel dans un brut synthétique

Pour étudier l'effet de l'injection de gaz dans un brut, Danesh et al. [828] ont préparé un gaz naturel synthétique à quatre constituants et ont réalisé un test de gonflement du brut A (dont la composition est donnée dans le tableau IV.6.) par ce gaz. Des quantités limitées de gaz ont été successivement injectées et, pour chaque injection, la pression de saturation et la densité du fluide ont été mesurées. Le test a été réalisé à 373,15 K. Nous avons vu précédemment que le modèle PPR78 permet de prédire de manière satisfaisante la pression de saturation du brut A à cette même température (figure IV.13.). Il est donc maintenant intéressant de savoir avec quelle précision le modèle peut représenter l'évolution de la pression de saturation en fonction de la quantité de gaz synthétique injecté.

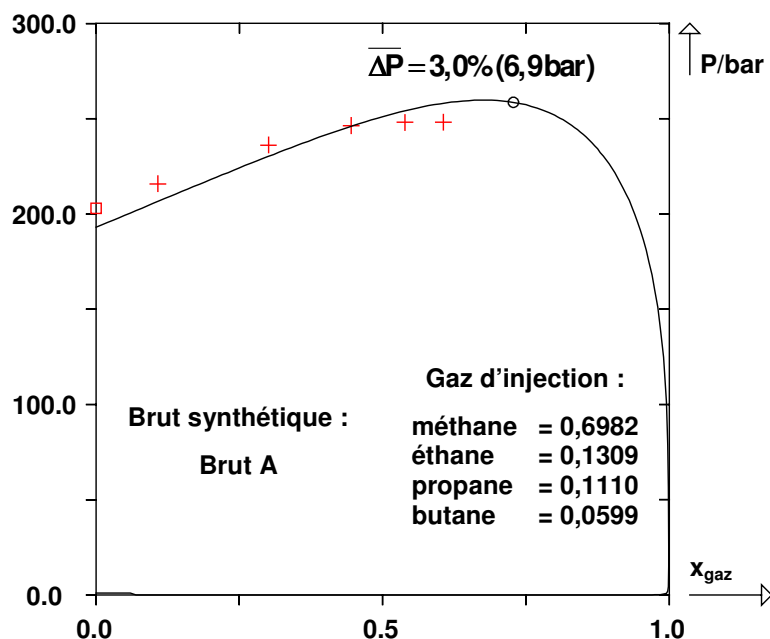


Figure IV.14. Points expérimentaux [828] et courbe de gonflement du brut A en fonction de la quantité de gaz injectée à 373,15 K (courbe calculée par le modèle PPR78).

La figure ci-dessus rend compte de l'évolution de la pression de saturation en fonction de la quantité de gaz injectée dans le brut A. Dans cette représentation, le mélange est donc considéré comme un pseudo-binaire gaz d'injection (1) – brut A (2). L'axe des abscisses représente donc la fraction molaire de gaz injecté. Le point expérimental représenté par un carré rouge est le point de bulle du brut A sans gaz d'injection. C'est en fait le même point que celui représenté dans le plan (P,T) figure IV.13.(a).

Comme le montre la figure IV.14., l'évolution de la pression de saturation est relativement modérée puisque celle-ci varie entre 200 bar environ pour  $x_{\text{gaz}} = 0$  et 250 bar pour  $x_{\text{gaz}} = 0,6$ . La prédiction du comportement d'un tel système par le modèle PPR78 conduit à un écart moyen en pression de seulement 3%.

Danesh et al. ont utilisé plusieurs équations d'état cubiques pour représenter ce système. Pour ce faire, ils ont considéré les  $k_{ij}$  entre deux hydrocarbures peu différents en taille comme étant égaux à zéro mais ont utilisé des  $k_{ij}$  non nuls pour les couples hydrocarbures légers – hydrocarbures lourds. Le nombre exact de  $k_{ij}$  employé pour chaque équation d'état n'est toutefois pas précisé. Compte tenu du nombre de constituants présents dans le brut A, on peut supposer qu'au moins 20  $k_{ij}$  ont dû être utilisés.

A titre de comparaison, Danesh et al. ont obtenu un écart de 4,2% avec l'équation d'état PR78 et de 4,8% avec l'équation d'état SRK. Signalons enfin que ces auteurs ont obtenu l'écart le plus faible (1,0%) à l'aide de l'équation d'état VPT abordée brièvement au premier chapitre. Cependant, l'utilisation de cette équation d'état nécessite, en plus des propriétés critiques ( $T_c$  et  $P_c$ ) et du facteur acentrique ( $\omega$ ), la connaissance du facteur de compressibilité critique ( $Z_c$ ) de chaque corps pur.

#### IV.D.2.b. Injection de CO<sub>2</sub> dans un brut synthétique

Turek et al. [829] ont préparé un brut synthétique constitué de dix alcanes linéaires allant du méthane au tétradécane. La composition du mélange synthétique

est donnée dans le graphique (a) de la figure IV.15. Ils ont ensuite étudié la variation de la pression de saturation du mélange en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> injectée à deux températures : 322,00 K et 338,70 K. 16 points de bulle et 6 points de rosée ont ainsi été mesurés.

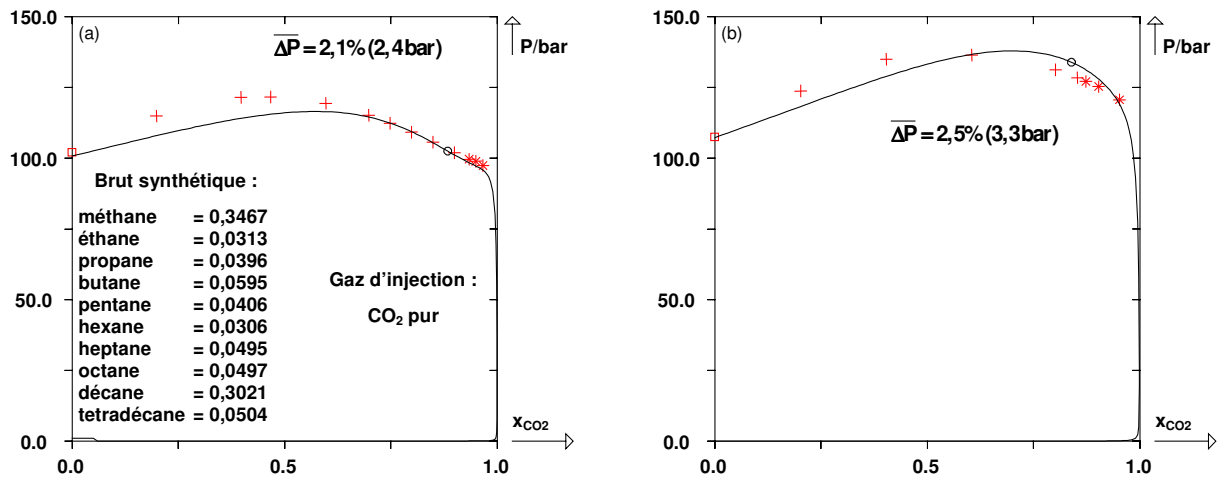


Figure IV.15. Points expérimentaux et courbes de gonflement du brut synthétique de Turek [829] par du CO<sub>2</sub> à deux températures. (a) 322,00 K. (b) 338,70 K.

L'évolution de la pression de saturation en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> injectée dans le brut synthétique est très bien représentée par le modèle PPR78 comme l'indique la figure IV.15. La position du point critique calculé est satisfaisante aux deux températures étudiées. Par exemple, à 322,00 K, le point critique expérimental se situe entre  $x_{\text{CO}_2} = 0,900$  et  $x_{\text{CO}_2} = 0,934$ , c'est-à-dire entre le dernier point de bulle mesuré et le premier point de rosée mesuré. Le point critique prévu par le modèle PPR78 intervient pour  $x_{\text{CO}_2} = 0,884$ . L'écart moyen entre les 22 points expérimentaux et le modèle ne dépasse pas 2,3% (2,8 bar), résultat réellement satisfaisant pour un traitement purement prédictif d'un tel mélange.

## IV.E. Points critiques de mélanges multiconstituants

Les données critiques de mélanges binaires sont relativement abondantes dans la littérature. Malheureusement, de telles données sont beaucoup plus rares pour des systèmes complexes. Pourtant, les propriétés critiques des mélanges multiconstituants sont des informations cruciales pour plusieurs domaines de l'industrie chimique et pétrolière. Par exemple, certaines réactions chimiques doivent être menées dans la région critique. Les mélanges réactionnels sont généralement des mélanges complexes soumis à de fortes variations de composition dues à l'avancement de la réaction. Pour de tels mélanges, il paraît irréaliste de mener des études expérimentales sur toute la gamme de compositions. Il est donc impératif de disposer d'outils de modélisation efficaces permettant de prédire au mieux la pression et la température critique des mélanges multiconstituants.

### IV.E.1. Mélanges constitués de CO<sub>2</sub> et d'alcane linéaires

En 2006, Qiu et al. [830] ont mesuré 25 points critiques de mélanges contenant du CO<sub>2</sub> et quatre alcanes linéaires (du butane à l'heptane). Ils ont préparé trois mélanges d'alcane différents (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> et M<sub>3</sub>) et ont ensuite injecté des quantités croissantes de CO<sub>2</sub> dans ces mélanges. Après chaque addition de CO<sub>2</sub>, les propriétés critiques du mélange quinaire ainsi obtenu ont été mesurées. La prédiction de ces points critiques constitue un bon test pour le modèle PPR78.

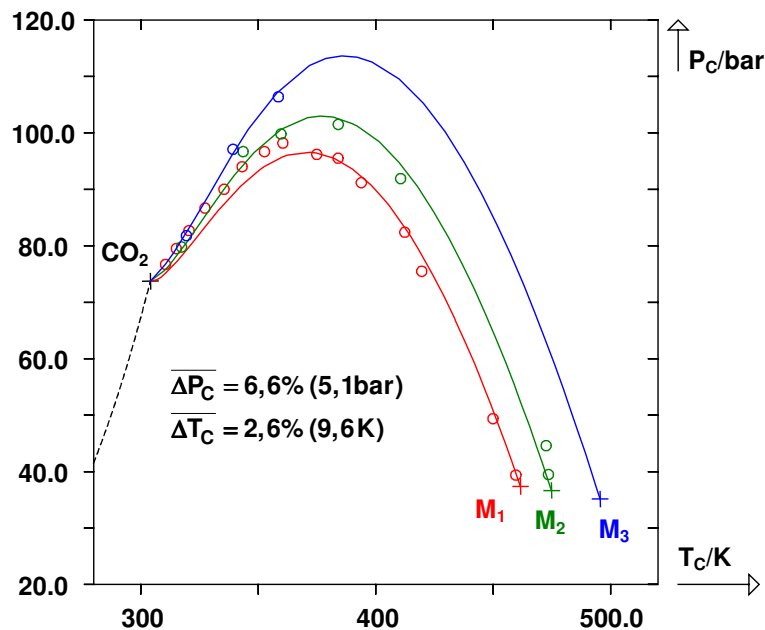


Figure IV.16. Points critiques expérimentaux [830] et lieux des points critiques calculés par le modèle PPR78 de trois systèmes constitués de CO<sub>2</sub> et d'un mélange quaternaire de paraffines traité comme un pseudo corps pur. La composition de chaque mélange quaternaire d'alcane (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> et M<sub>3</sub>) est donnée tableau IV.7.

Durant l'injection des différentes quantités de CO<sub>2</sub> dans un mélange donné, le rapport des fractions molaires d'alcane ne varie pas. On peut donc traiter le mélange quinaire comme un pseudo binaire CO<sub>2</sub> (1) – mélange d'alcane (2). La figure IV.16. regroupe les trois lieux des points critiques : CO<sub>2</sub> – M<sub>1</sub>, CO<sub>2</sub> – M<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> – M<sub>3</sub>. Ces lieux des points critiques, calculés par PPR78, représentent bien les 25

points expérimentaux puisque l'écart moyen est de 6,6% pour la pression critique et de 2,6% en ce qui concerne la température critique.

Tableau IV.7. Compositions des trois mélanges d'alcane initiaux de Qiu et al. [830]

Constituants	Fraction molaire		
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
butane	0,4890	0,3500	0,2500
pentane	0,3490	0,4000	0,2500
hexane	0,1290	0,1500	0,2500
heptane	0,0330	0,1000	0,2500

#### IV.E.2. Prédiction du point critique de 19 mélanges synthétiques

Peng et Robinson [831] ont recensé 32 mélanges multiconstituants dont les propriétés critiques avaient été mesurées. Parmi ces 32 mélanges, 13 contiennent N<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>S. Les 19 autres sont des mélanges contenant de trois à sept alcanes linéaires et ramifiés. Les compositions de ces 19 systèmes sont données dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Compositions des 19 mélanges synthétiques [831]

N°	Fraction molaire										
	1	2	3	4	2m4	5	6	7	8	9	10
1		0,4290		0,3730				0,1980			
2		0,7260		0,1710				0,1030			
3		0,5140		0,4120				0,0740			
4		0,8010				0,0640		0,1350			
5		0,6120				0,2710		0,1170			
6		0,6150				0,2960		0,0890			
7		0,3414	0,3421			0,3165					
8			0,3276	0,3398		0,3326					
9				0,6449		0,2359	0,1192				
10		0,6168		0,1376		0,0726		0,1730			
11		0,2542	0,2547	0,2554		0,2357					
12			0,4858	0,3316		0,1213	0,0613				
13						0,2464	0,2176	0,1925	0,1779	0,1656	
14	0,6626	0,1093	0,1057			0,0616	0,0608				
15	0,7057	0,0669	0,0413	0,0508		0,1353					
16	0,2019	0,2029	0,2033	0,2038		0,1881					
17		0,3995	0,2926	0,1997		0,0713	0,0369				
18	0,1015	0,3573	0,2629	0,1794		0,0657	0,0332				
19					0,1937	0,1911	0,1444	0,1308	0,1181	0,1107	0,1112

Nous avons donc calculé le point critique de ces 19 mélanges multiconstituants de manière à comparer les résultats obtenus par le modèle PPR78 à ceux obtenus par l'équation d'état PR, tous les  $k_{ij}$  étant considérés comme nuls [832], par l'équation d'état PC-SAFT (*Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory*) dans sa forme originale [832] et enfin par le modèle prédictif PSRK [833].

Le tableau IV.9. liste les écarts entre les propriétés critiques expérimentales et les propriétés critiques calculées par le modèle PPR78, PR ( $k_{ij} = 0$ ), PC-SAFT et le modèle PSRK pour les 19 fluides synthétiques.

Tableau IV.9. Ecarts à la pression critique et à la température critique pour les 19 mélanges d'alcane

N°	Nombre de constituants	$\Delta P_C$   / %				$\Delta T_C$   / %			
		PPR78	PR <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>a</sup>	PSRK <sup>b</sup>	PPR78	PR <sup>a</sup>	PC-SAFT <sup>a</sup>	PSRK <sup>b</sup>
1	3	2,91	4,84	2,21	2,57	0,13	0,46	1,88	0,95
2	3	1,48	1,64	4,57	0,26	0,48	0,97	2,14	1,17
3	3	1,92	2,78	3,73	1,56	0,60	1,00	2,38	1,22
4	3	2,76	2,50	8,90	4,84	0,57	1,11	2,19	1,34
5	3	0,11	1,50	4,43	0,87	0,63	1,05	2,40	1,44
6	3	0,22	1,63	4,24	0,41	0,71	1,14	2,50	1,45
7	3	0,20	1,10	5,95	0,62	1,43	1,79	3,32	1,83
8	3	0,45	0,48	9,90	0,33	0,34	0,42	2,17	0,42
9	3	2,26	2,23	9,69	2,01	0,08	0,10	1,99	0,24
10	4	1,05	0,55	5,71	2,24	0,07	0,54	1,80	0,99
11	4	0,23	1,15	6,66	0,70	0,91	1,17	2,74	1,21
12	4	1,98	1,88	7,79	1,62	0,30	0,42	2,10	0,51
13	5	0,26	0,28	17,28	0,78	0,10	0,12	2,15	0,36
14	5	8,48	5,39	7,14	5,24	2,29	3,56	0,90	4,26
15	5	9,79	6,25	6,49	5,46	2,81	3,88	1,19	4,75
16	5	0,87	3,00	0,75	3,45	1,64	1,90	2,72	2,14
17	5	0,51	1,03	5,87	0,62	0,48	0,88	2,33	1,05
18	6	0,46	1,50	3,57	1,44	0,92	1,29	2,39	1,47
19	7	6,79	-	-	6,92	0,08	-	-	1,04
Moyenne/%		2,00	2,21	6,38	2,21	0,80	1,21	2,18	1,47

<sup>a</sup> Valeurs issues de Alfradique et Castier [832].

<sup>b</sup> Valeurs issues de Kolar et Kojima [833].

Comme l'indique le tableau IV.9., l'équation d'état PC-SAFT réalise la performance la moins bonne malgré une base théorique plus sophistiquée et des expressions mathématiques plus compliquées que les autres approches testées.

Pour ces 19 systèmes, c'est le modèle PPR78 qui obtient les écarts les plus faibles, tant pour la pression critique que pour la température critique. Il est intéressant de noter que pour la pression critique, le modèle PPR78 donne des résultats légèrement meilleurs que PSRK qui est également un modèle purement prédictif. Pour la température critique, l'écart entre PSRK et PPR78 devient plus prononcé en faveur du modèle PPR78.

Ce chapitre prouve que la modélisation des systèmes multiconstituants peut être sensiblement améliorée par l'utilisation du modèle développé au cours de cette thèse. Les résultats obtenus étant très majoritairement bons, y compris à l'approche du point critique, il paraît clair que le modèle PPR78 peut être utilisé avec succès pour la modélisation de nombreux mélanges comme les gaz naturels, les fluides pétroliers ou encore les fluides intervenant lors des opérations d'injection de gaz dans un gisement.



---

## V. MESURES D'EQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR

Une partie du travail de thèse fut consacrée à la détermination expérimentale d'ELV. En effet, nous avons vu précédemment que certaines bases de données sont peu fournies à cause du manque de données expérimentales publiées dans la littérature. La qualité d'un modèle prédictif, tel le modèle PPR78, dépend fortement des données sur lesquelles les paramètres sont ajustés durant la phase de développement. Ces données doivent être en nombre suffisant, elles doivent concerner plusieurs binaires mettant en jeu les mêmes groupes et elles doivent également s'étaler sur la gamme de températures la plus large possible puisque notre approche consiste à utiliser un  $k_{ij}$  dépendant de la température.

Durant la phase d'extension du modèle PPR78 au groupe  $\text{CO}_2$ , nous avons notamment remarqué l'absence totale de données expérimentales pour des systèmes binaires constitués de  $\text{CO}_2$  (groupe 12) et d'une molécule cyclique ramifiée (groupes 10 et 11) avec un cycle à cinq atomes de carbone. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des mesures d'équilibres de phase du système  $\text{CO}_2$  – méthylcyclopentane. Nous avons également réalisé des mesures similaires pour le système  $\text{CO}_2$  – isopropylcyclohexane de manière à acquérir des données concernant des systèmes jamais étudiés auparavant.

Ces mesures ont été réalisées après l'ajustement des paramètres du modèle. Les paramètres  $A_{12-10}$ ,  $A_{12-11}$ ,  $B_{12-10}$  et  $B_{12-11}$  ont donc été ajustés à l'aide d'une base de données ne contenant pas les systèmes  $\text{CO}_2$  – méthylcyclopentane et  $\text{CO}_2$  – isopropylcyclohexane. Cette base comportait 1713 points qui étaient essentiellement des points relatifs à des binaires de type  $\text{CO}_2$  – naphène non ramifié. La fonction objectif après ajustement de cette base était de 8,24%.

Etait-il nécessaire ou non d'ajouter ces nouveaux points expérimentaux à la base de données pour réajuster les paramètres  $A_{12-10}$ ,  $A_{12-11}$ ,  $B_{12-10}$  et  $B_{12-11}$  ? C'est la question à laquelle nous répondrons à l'issue de la présentation des résultats expérimentaux concernant les deux systèmes binaires.

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que les données expérimentales concernant les mélanges multiconstituants synthétiques permettent de tester la capacité des modèles à décrire le comportement des fluides réels rencontrés dans l'industrie. Malheureusement, de telles données sont assez rares dans la littérature. Nous avons donc décidé de consacrer une partie de notre travail expérimental à l'étude d'un mélange synthétique à cinq constituants en contact avec des quantités croissantes de  $\text{CO}_2$ . Le double objectif de cette étude est, d'une part, d'acquérir de nouvelles mesures expérimentales concernant un mélange multiconstituant et, d'autre part, de tester la capacité du modèle développé à représenter ces données.



## V.A. Equipement expérimental et mode opératoire

Il existe de nombreux moyens d'obtenir des informations concernant les équilibres de phase de mélanges fluides. Les méthodes expérimentales pour l'étude des équilibres de phase sous haute pression peuvent être divisées en deux familles [834,835] selon le mode de détermination de la composition : les méthodes analytiques et les méthodes synthétiques (également appelées méthodes indirectes).

Les méthodes analytiques consistent à déterminer les compositions des phases en équilibre. Cela peut-être réalisé en prélevant des échantillons de chaque phase et en les analysant à l'extérieur de la cellule d'équilibre ou en mettant en œuvre des méthodes physico-chimiques d'analyse (méthodes spectroscopiques par exemple) à l'intérieur même de la cellule. Les méthodes analytiques se divisent en plusieurs sous-familles selon les modes de prélèvement, la recirculation éventuelle de la phase vapeur ou des deux phases ou encore la technique analytique employée.

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé une méthode synthétique. Nous allons donc détailler plus longuement les principes de cette technique.

### V.A.1. Principes des méthodes synthétiques

Les méthodes synthétiques [834,835] consistent à préparer un mélange de composition connue puis d'observer le comportement de ce mélange dans une cellule d'équilibre haute pression. Les problèmes liés au prélèvement et à l'analyse des phases se trouvent donc éliminés.

Lorsque le mélange de composition connue se trouve à l'intérieur de la cellule, la température et la pression sont ajustées de manière à ce que le mélange soit homogène. Ensuite, il s'agit de faire varier la température ou la pression jusqu'à observation de la formation d'une nouvelle phase. Chaque expérience conduit donc à la détermination d'un point sur l'enveloppe de phase.

Le plus souvent, l'apparition d'une nouvelle phase est simplement détectée visuellement. Pour ce faire, les cellules sont équipées d'une ou de deux fenêtres en saphir, permettant ainsi une observation directe à l'aide d'une caméra et d'un moniteur. Plus rarement, les transitions de phase peuvent être détectées par le suivi de propriétés physiques. Il est ainsi possible d'utiliser une source de rayons X ou une source d'ultrasons.

Comparées aux méthodes analytiques, les méthodes synthétiques offrent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre à très haute pression : plusieurs milliers de bars avec des cellules conventionnelles et plus de 20000 bars avec les cellules à enclumes de diamant. De plus, les méthodes synthétiques peuvent être employées lorsque les méthodes analytiques échouent. C'est notamment le cas lorsque les densités des phases en équilibre sont très proches, c'est-à-dire près du point critique ou pour des systèmes barotropiques. Les méthodes synthétiques se prêtent également très bien à l'étude des équilibres multiphasiques comme les équilibres solide – fluide. Enfin, l'analyse des phases n'étant pas nécessaire, les méthodes synthétiques sont sensiblement moins coûteuses que les méthodes analytiques.

L'inconvénient principal des méthodes synthétiques réside dans la quasi-impossibilité de mesurer les points de rosée de systèmes asymétriques. En effet, pour ces systèmes, la courbe de rosée est quasiment verticale dans le plan (P,x) et

cela sur une large gamme de températures. De plus, la composition de ces points de rosée reste très proche de l'unité. Cette zone du diagramme est inaccessible par les méthodes synthétiques.

### V.A.2. Description de la cellule haute pression utilisée

La technique expérimentale que nous avons utilisée est donc basée sur une méthode synthétique. Le schéma de l'équipement expérimental employé est présenté figure V.1. La partie principale de cet équipement est une cellule haute pression à volume variable en acier inoxydable fabriquée par la société Top Industrie.

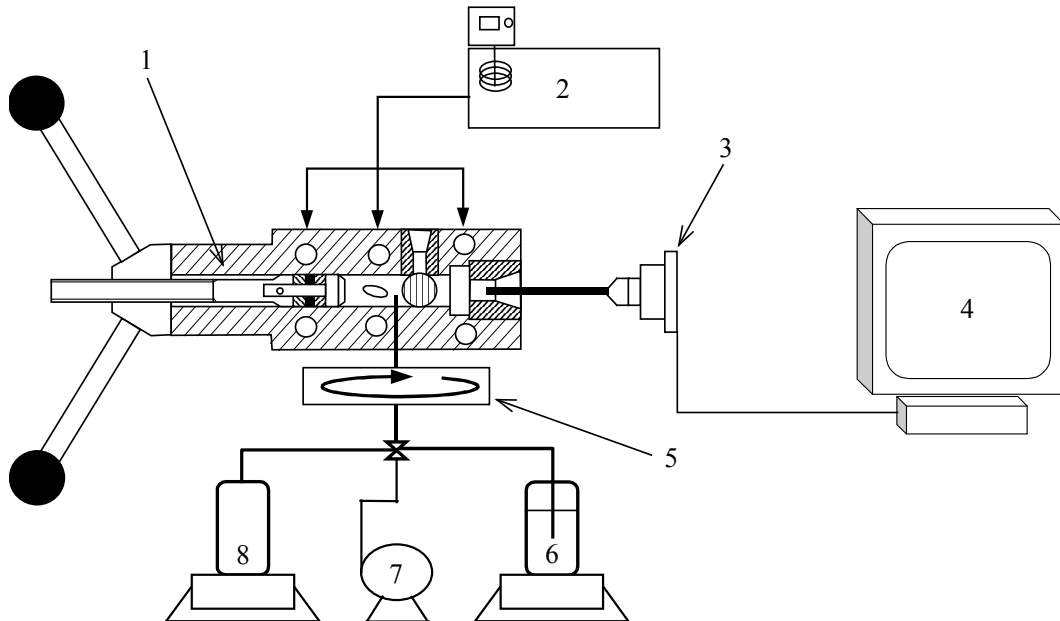


Figure V.1. Description schématique de la cellule haute pression utilisée. 1, cellule haute pression à volume variable ; 2, bain thermostaté ; 3, endoscope et caméra ; 4, moniteur connecté à la caméra ; 5, agitateur magnétique ; 6, pesée du liquide ; 7, pompe à vide ; 8, pesée du réservoir de  $\text{CO}_2$ .

A l'une des extrémités de la cellule se trouve un piston, à l'autre une fenêtre en saphir permettant une observation visuelle de l'intérieur de la cellule. Une seconde fenêtre est placée perpendiculairement de manière à illuminer le fluide à l'aide d'une fibre optique. Ce mode d'éclairage perpendiculaire permet de minimiser les réflexions parasites et offre une meilleure qualité d'observation qu'un éclairage axial. Le système d'acquisition d'image est constitué d'un endoscope, d'une caméra et d'un écran. Un petit barreau aimanté est placé à l'intérieur de la cellule permettant ainsi l'homogénéisation du mélange à l'aide de l'agitateur magnétique externe. Compte tenu de la présence du barreau aimanté, le volume minimum de la cellule est de  $8 \text{ cm}^3$  tandis que le volume maximum ne dépasse pas  $30 \text{ cm}^3$  de manière à limiter la taille de la cellule et donc l'inertie thermique.

La température de la cellule est maintenue constante par un fluide caloporteur qui circule dans le corps métallique de la cellule. La température de ce fluide est régulée par un bain thermostaté. La température est mesurée par un thermomètre de marque AOIP (modèle PN5207) dont la précision est de  $0,1 \text{ K}$ , connecté à une résistance en platine calibrée. Cette résistance est placée à l'intérieur de la cellule, au plus proche du mélange.

La pression est mesurée par un capteur piézoresistif de marque Kulite (modèle HEM375) dont la gamme de fonctionnement est 1 – 1000 bar. Ce capteur est placé à l'intérieur de la cellule de manière à minimiser les volumes morts. Ce capteur a été étalonné entre 263,15 K et 383,15 K à l'aide d'une jauge de pression de marque Budenberg avec une précision de 0,02%.

### V.A.3. Procédure employée pour les systèmes binaires

La procédure mise en œuvre pour la préparation d'un mélange binaire et le remplissage de la cellule est relativement simple et permet de connaître précisément la composition du mélange.

Le mélange binaire est préparé directement dans la cellule de mesure. La cellule est dans un premier temps placée sous vide à l'aide d'une pompe à vide. Grâce au vide régnant dans la cellule, on introduit une masse connue de naphène ramifié (méthylcyclopentane ou isopropylcyclohexane). Pour ce faire, la vanne trois voies est fermée coté pompe à vide et ouverte vers la balance de précision sur laquelle se trouve l'échantillon de naphène. La balance utilisée est une balance de précision (marque Ohaus) dont l'incertitude est de 0,0001 g. De manière à éviter le calcul de la quantité de liquide pouvant rester dans le tube d'injection situé entre la vanne trois voies et la balance de précision, ce tube est initialement rempli de liquide (méthylcyclopentane ou isopropylcyclohexane) et il le reste jusqu'à la fin de l'introduction. Lorsque la quantité désirée de liquide a été introduite, le CO<sub>2</sub> sous pression est ensuite injecté dans la cellule. Le CO<sub>2</sub> sous pression est stocké dans un réservoir en aluminium. Ce réservoir est lui-même placé sur le plateau d'une balance de marque Sartorius dont la capacité maximum de pesée est de 2000 g tandis que sa précision est de 0,001 g. Le réservoir de CO<sub>2</sub> est connecté à la cellule de mesure par un capillaire flexible haute pression. La masse exacte de CO<sub>2</sub> injectée dans la cellule est donc déterminée par pesée du réservoir durant le remplissage de la cellule. Après ces opérations de remplissage de la cellule, la composition précise du mélange binaire (CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane ou CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane) peut être aisément calculée, la masse de chaque constituant introduit étant connue précisément. Une fois la cellule remplie, l'agitateur magnétique est maintenu en fonctionnement permanent.

Pour effectuer les mesures expérimentales, il s'agit ensuite d'attendre que la cellule atteigne la température désirée et, grâce au piston, de placer le mélange sous une pression telle que celui-ci soit monophasique. Ensuite, il faut faire varier lentement la pression de manière à cerner précisément la zone où s'opère l'apparition de la seconde phase. La mesure exacte de la pression de saturation s'effectue en déterminant, lorsque le système est diphasique, la pression à laquelle disparaît l'une des deux phases. La pression de saturation est donc relevée lorsque l'on observe le retour du mélange à l'état monophasique. En effet, si la pression est relevée lorsque qu'apparaît la seconde phase, la mesure peut être erronée à cause du phénomène de sursaturation (ou supersaturation) qui entraîne un "effet retard" à l'apparition de la phase. Ce phénomène peut être significatif pour la mesure de la pression de bulle.

Pour une température donnée, la pression de bulle est donc relevée à la disparition de la phase vapeur tandis que la pression de rosée est relevée lorsque la phase liquide disparaît. La reproductibilité des mesures de disparition d'une phase ne dépasse pas 0,2 bar.

## V.B. Etude de deux systèmes binaires

Le CO<sub>2</sub> utilisé pour réaliser les mesures a une pureté minimum garantie de 99,9% et a été fourni par la société Messer France. Le méthylcyclopentane et l'isopropylcyclohexane ont une pureté minimum de 99,0% et ont été fournis respectivement par Tokyo Chemical Industry et Aldrich. Ils ont été utilisés tous deux sans purification supplémentaire.

Les deux systèmes binaires, CO<sub>2</sub> (1) – méthylcyclopentane (2) et CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2), ont été étudiés entre 292,75 K et 373,45 K. Les pressions de saturation, allant de 10,6 bar à 169,8 bar, ont été mesurées pour des fractions molaires en CO<sub>2</sub> comprises entre 0,1021 et 0,9700. Pour ces deux systèmes, 217 points expérimentaux ont été mesurés [836]. Parmi ces 217 points, 26 sont des points de rosée, les autres sont des points de bulle.

### V.B.1. Le système binaire CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane

#### V.B.1.a. Résultats expérimentaux

Tableau V.1. Points expérimentaux de bulle et de rosée pour 13 compositions différentes du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – méthylcyclopentane (2)<sup>a</sup>

x <sub>CO2</sub> = 0,1056		x <sub>CO2</sub> = 0,2010		x <sub>CO2</sub> = 0,3006		x <sub>CO2</sub> = 0,4016		x <sub>CO2</sub> = 0,5006		x <sub>CO2</sub> = 0,6005	
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
293,05	11,8	293,15	20,0	292,85	27,3	293,15	33,3	293,25	38,0	293,45	41,8
302,85	13,9	303,25	23,5	302,95	32,1	303,05	39,3	302,95	45,4	302,85	50,0
312,85	16,4	312,95	26,9	313,25	37,2	313,05	45,6	312,85	53,1	313,15	59,5
322,75	18,6	322,95	30,5	323,25	42,0	323,05	52,3	323,25	61,3	323,25	69,1
333,15	21,0	332,85	34,0	332,95	46,9	333,05	58,7	332,95	69,2	333,25	78,7
343,15	23,1	343,25	37,5	343,05	51,7	343,05	65,2	343,25	77,3	343,05	88,2
353,35	25,5	353,45	41,2	353,05	56,5	353,35	71,7	353,05	84,9	353,35	97,7
363,45	27,7	363,25	44,4	362,65	61,0	363,15	77,6	363,15	92,5	363,15	106,2
373,35	29,7	373,15	47,5	372,75	65,5	373,15	83,3	373,15	99,5	373,15	114,2
x <sub>CO2</sub> = 0,7001		x <sub>CO2</sub> = 0,8112		x <sub>CO2</sub> = 0,8603		x <sub>CO2</sub> = 0,9001		x <sub>CO2</sub> = 0,9400		x <sub>CO2</sub> = 0,9601	
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
292,95	44,6	293,45	48,3	292,95	49,2	292,85	50,9	292,85	53,1	292,95	54,6
302,95	54,3	302,55	58,3	302,85	60,7	302,95	63,2	303,05	66,6	303,15	68,6
312,95	64,7	313,15	70,9	312,95	73,4	312,85	76,2	313,15	80,6	313,05	82,4
323,15	76,0	323,35	83,6	323,25	87,0	323,25	90,1	323,25	91,9	-	-
333,15	87,0	333,15	96,0	333,15	99,6	333,05	101,2	333,15	<b>99,4</b>	x <sub>CO2</sub> = 0,9700	
343,05	98,0	342,95	107,6	343,35	110,3	343,05	<b>109,8</b>	-	-	T/K	P/bar
353,35	108,6	353,05	117,8	353,15	<b>118,3</b>	353,25	<b>116,9</b>	-	-	292,95	55,2
363,25	117,8	363,15	125,3	363,05	<b>124,5</b>	363,25	<b>117,8</b>	-	-	303,15	69,5
372,85	125,8	373,15	<b>130,7</b>	372,95	<b>128,2</b>	-	-	-	-	313,35	<b>82,7</b>

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

Treize compositions différentes du binaire  $\text{CO}_2$  (1) – méthylcyclopentane (2) ont été étudiées, la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  allant de 0,1056 à 0,9700. Les points expérimentaux concernant ce système sont rassemblés dans le tableau V.1.

Les données expérimentales rassemblées dans le tableau V.1. sont partiellement présentées, dans le plan (P,T), dans les figures de la partie suivante consacrée à la modélisation du système binaire par le modèle PPR78. Pour compléter l'étude du système, nous avons également tracé des courbes isothermes, c'est-à-dire des courbes dans le plan (P,  $x_{\text{CO}_2}$ ). Mais, comme les mesures n'ont pas été réalisées à des températures fixes, il est nécessaire de lisser les données expérimentales originales. Un polynôme de degré trois est suffisant pour lisser ces données. Les valeurs lissées de cette façon sont reportées en annexe 4.

### V.B.1.b. Représentation par le modèle PPR78 et discussion

Les données expérimentales originales ont été comparées aux résultats issus du modèle PPR78. Pour cela, les enveloppes de phase du système binaire ont été tracées à l'aide du modèle dans le plan (P,T) aux compositions pour lesquelles les données expérimentales ont été mesurées. La figure V.2. donne un bon aperçu des données expérimentales ainsi que des enveloppes de phase calculées.

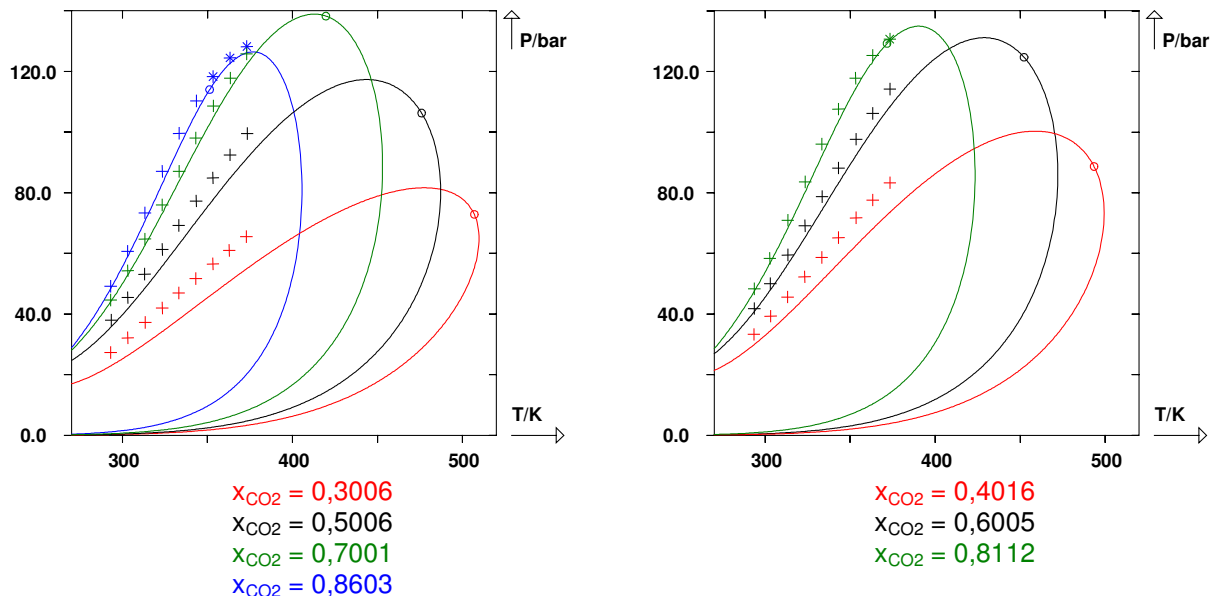


Figure V.2. Données expérimentales originales et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 du système binaire  $\text{CO}_2$  (1) – méthylcyclopentane (2).

Le comportement du système binaire est relativement bien représenté par le modèle sauf aux compositions les plus basses. Les écarts les plus importants sont observés pour une fraction molaire en  $\text{CO}_2$  de 0,3006. Pour de basses compositions, le modèle PPR78 sous-estime toujours les pressions de saturation tandis que les données sont très bien représentées par le modèle lorsque la fraction molaire en  $\text{CO}_2$  est élevée.

Pour l'ensemble des données mesurées concernant le système binaire  $\text{CO}_2$  – méthylcyclopentane, l'écart moyen obtenu avec le modèle PPR78 est de 10,5% ce qui correspond à un écart absolu de 4,90 bar.

Afin de compléter l'étude de ce binaire, nous avons tracé les courbes de bulle et de rosée isothermes du système en utilisant les données expérimentales lissées qui sont reportées en annexe. La figure V.3. rassemble une partie des données

lissées ainsi que les courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78.

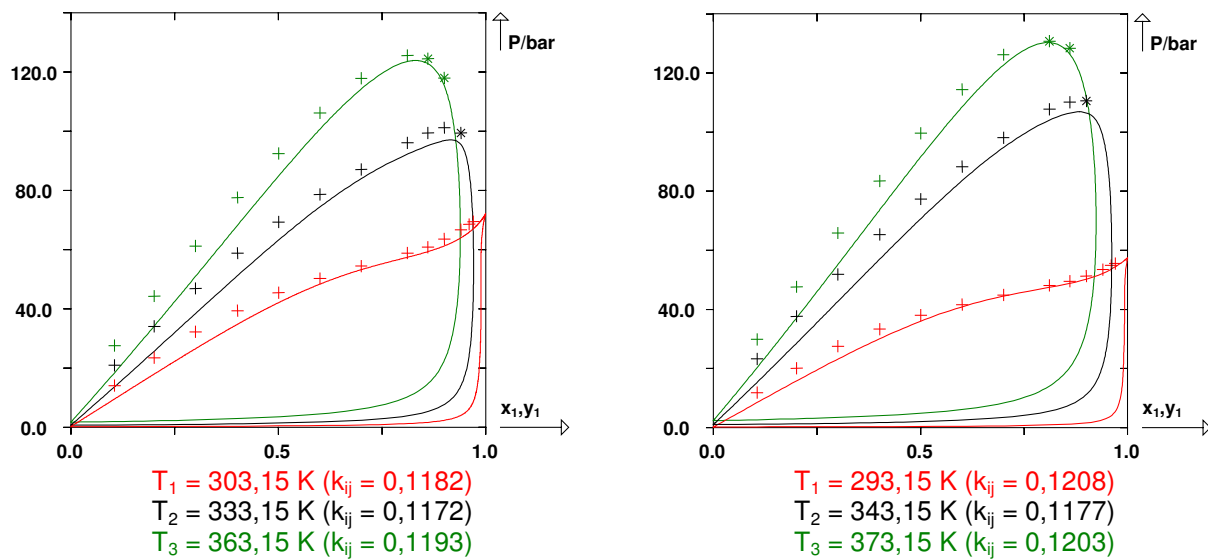


Figure V.3. Mesures expérimentales lissées et courbes de bulle et de rosée du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – méthylcyclopentane (2) calculées par le modèle PPR78 à six températures allant de 293,15 K à 373,15 K.

La comparaison des mesures lissées et des courbes isothermes calculées confirme notre première observation. Dans la première partie du diagramme isotherme (pour des compositions en CO<sub>2</sub> inférieures à 0,5), les points de bulle sont sous-estimés par le modèle tandis que la prédiction devient très bonne dans la seconde partie et particulièrement dans la région critique. Le  $k_{ij}$  est ici positif, élevé et varie assez peu avec la température.

Compte tenu de la gamme de températures étudiée, nous pouvons conclure que ce système se comporte de manière simple puisque le lieu des points critiques est ininterrompu entre les points critiques des deux corps purs. Aucune démixtion liquide – liquide n'a été observée entre 293,15 K et 373,15 K. Le système binaire CO<sub>2</sub> (1) – méthylcyclopentane (2) appartient donc aux systèmes de type I ou II de la classification de Van Konynenburg et Scott [40].

## V.B.2. Le système binaire CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane

### V.B.2.a. Résultats expérimentaux

Le système binaire CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2) a été étudié à treize compositions différentes. Les fractions molaires en CO<sub>2</sub> sont comprises entre 0,1021 et 0,9651. Les points expérimentaux mesurés sont rassemblés dans le tableau V.2.

Pour ce système, les pressions mises en jeu sont sensiblement plus élevées que pour le système CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane. Cela n'a rien d'étonnant car le système CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane présente une asymétrie plus prononcée que le binaire CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane. Cependant, il est important de noter que, dans la gamme de températures étudiée, il n'a pas été observé de démixtion liquide – liquide. Les points mesurés sont donc des points de bulle et des points de rosée.

Tableau V.2. Points expérimentaux de bulle et de rosée pour 13 compositions différentes du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2) <sup>a</sup>

x <sub>CO2</sub> = 0,1021		x <sub>CO2</sub> = 0,2040		x <sub>CO2</sub> = 0,4095		x <sub>CO2</sub> = 0,5027		x <sub>CO2</sub> = 0,6013	
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
293,25	10,6	292,95	20,3	293,15	36,6	292,85	42,1	293,25	46,4
302,55	12,7	303,25	24,1	302,85	43,6	302,75	50,6	302,75	56,4
312,85	15,1	313,15	27,6	313,05	51,0	313,05	60,0	312,75	67,5
322,95	17,3	322,95	31,1	322,95	58,1	323,25	69,5	322,95	79,3
333,25	19,4	332,95	34,7	333,05	65,4	333,45	78,9	333,25	91,3
343,15	21,4	343,15	38,4	343,05	72,8	343,25	87,8	343,25	103,0
353,05	23,3	353,25	41,8	353,25	79,6	353,15	96,6	353,35	114,0
362,85	25,2	363,05	44,9	363,05	86,0	363,15	105,0	363,25	124,5
373,05	27,0	373,05	47,9	373,05	92,2	373,25	113,1	373,25	134,2
x <sub>CO2</sub> = 0,7011		x <sub>CO2</sub> = 0,7503		x <sub>CO2</sub> = 0,8008		x <sub>CO2</sub> = 0,8500			
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar		
292,75	48,9	293,05	50,1	292,95	50,7	292,85	51,3		
302,55	60,5	302,85	62,1	302,85	63,2	302,65	64,0		
312,75	73,5	313,15	76,2	313,15	77,8	313,15	79,1		
323,05	87,7	322,85	90,5	323,25	93,3	323,15	95,0		
332,85	101,6	332,85	105,7	333,15	109,5	332,85	111,6		
342,95	115,7	343,05	121,2	343,65	126,5	343,15	129,1		
353,35	129,7	353,05	136,3	353,55	141,7	353,35	145,0		
363,05	142,1	362,95	149,4	363,25	155,1	363,25	158,5		
373,15	153,6	373,05	161,5	373,15	167,2	373,05	169,8		
x <sub>CO2</sub> = 0,9000		x <sub>CO2</sub> = 0,9300		x <sub>CO2</sub> = 0,9501		x <sub>CO2</sub> = 0,9651			
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar		
293,25	52,4	293,05	53,1	293,05	53,8	293,05	54,6		
302,65	64,7	302,75	66,1	303,05	67,5	302,95	68,3		
312,95	80,1	313,35	81,8	312,85	82,1	312,75	83,2		
322,95	96,3	322,85	97,2	323,25	98,9	323,25	98,7		
332,95	113,7	332,85	114,0	332,85	<b>114,1</b>	333,05	<b>113,6</b>		
343,45	131,0	343,05	<b>130,3</b>	343,05	<b>129,4</b>	343,15	<b>127,0</b>		
353,35	<b>145,7</b>	352,95	<b>144,4</b>	353,05	<b>142,2</b>	353,15	<b>137,7</b>		
363,15	<b>158,4</b>	363,05	<b>156,5</b>	363,05	<b>152,3</b>	363,05	<b>145,5</b>		
372,85	<b>169,3</b>	373,05	<b>166,1</b>	373,45	<b>160,2</b>	373,05	<b>150,1</b>		

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

Les données expérimentales rassemblées dans le tableau ci-dessus sont partiellement présentées figure V.5. De la même façon que pour le système binaire précédent, les données originales ont été lissées grâce à un polynôme du troisième degré de manière à pouvoir les représenter en diagramme isotherme. Les valeurs expérimentales lissées sont reportées en annexe 4.

### V.B.2.b. Représentation par le modèle PPR78 et discussion

Dans l'ouvrage de Poling et al. [49], aucune information n'est donnée quant aux propriétés critiques de l'isopropylcyclohexane. Afin de pouvoir calculer les enveloppes de phases et les diagrammes isothermes du système CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane avec le modèle PPR78, nous avons décidé d'utiliser les valeurs de la base de données DIPPR [825]. Les données utilisées concernant l'isopropylcyclohexane sont donc :  $T_c = 627,0$  K,  $P_c = 28,5$  bar et  $\omega = 0,3295$ .

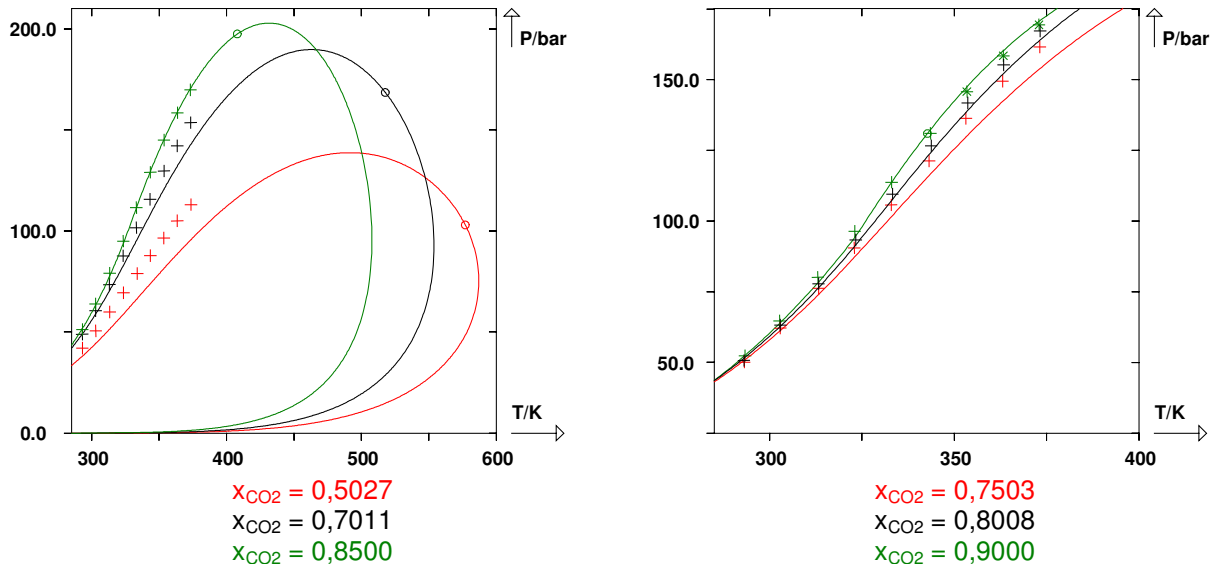


Figure V.4. Données expérimentales originales et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2).

Les résultats obtenus par le modèle PPR78 pour le système CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane suivent la même tendance que pour le système précédent. Les pressions de bulle sont sous-estimées pour de basses fractions molaires de CO<sub>2</sub> tandis que de très bons résultats sont obtenus pour de hautes compositions.

L'écart moyen entre les données mesurées pour ce système et le modèle PPR78 est de 9,7% soit un écart absolu de 5,54 bar.

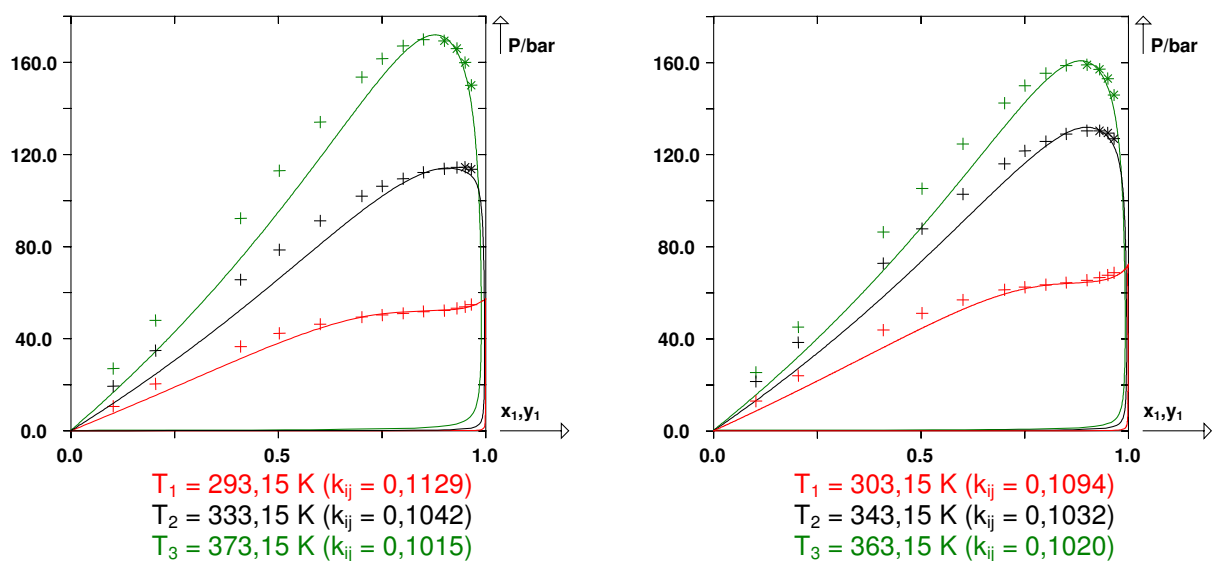


Figure V.5. Mesures expérimentales lissées et courbes de bulle et de rosée du système binaire CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2) calculées par le modèle PPR78 à six températures allant de 293,15 K à 373,15 K.



Les données expérimentales lissées sont, en partie, représentées figure V.5. et peuvent être comparées aux courbes de bulle et de rosée isothermes calculées par le modèle PPR78. Pour ce système, le  $k_{ij}$  est également positif et élevé mais montre une dépendance à la température plus prononcée puisqu'il passe de 0,1129 à 293,15 K à 0,1015 à 373,15 K. Les points expérimentaux situés au voisinage du point critique sont très bien représentés par le modèle.

Comme pour le système CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane, le lieu des points critiques du système CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane est continu entre les deux corps purs. Cependant, une différence importante doit être notée. A la température de 293,15 K, la courbe de bulle isotherme du binaire CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane devient presque horizontale lorsqu'une fraction molaire en CO<sub>2</sub> d'environ 0,75 est atteinte. On peut donc supposer qu'une immiscibilité liquide – liquide intervienne pour une température légèrement inférieure à 293,15 K. Le système binaire CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane appartient donc très probablement aux systèmes de type II selon la classification de Van Konynenburg et Scott. Evidemment, des mesures expérimentales à plus basses températures que celles étudiées ici sont requises pour confirmer cette hypothèse.

Afin de savoir si un réajustement des paramètres  $A_{12-10}$ ,  $A_{12-11}$ ,  $B_{12-10}$  et  $B_{12-11}$  était nécessaire, nous avons ajouté les points expérimentaux nouvellement mesurés aux points de la base initiale et nous avons calculé la nouvelle fonction objectif. L'ajout des 217 points mesurés entraîne une légère augmentation de la fonction objectif qui passe de 8,24% à 8,93%, soit une augmentation inférieure à 0,7%. Compte tenu de cette augmentation modérée, nous avons décidé de ne pas réajuster les paramètres  $A_{12-10}$ ,  $A_{12-11}$ ,  $B_{12-10}$  et  $B_{12-11}$  du modèle PPR78.

## V.C. Etude d'un mélange multiconstituant

A l'aide de la même cellule haute pression que celle utilisée pour les deux systèmes binaires, nous avons décidé d'étudier l'évolution de la pression de saturation d'un mélange multiconstituant dans lequel des quantités croissantes de CO<sub>2</sub> étaient injectées [837]. L'objectif principal de l'étude était d'acquérir de nouvelles données expérimentales concernant un mélange contenant plusieurs familles de composés. Il était impératif que ce mélange contienne au moins un composé aromatique, un composé naphhténique et un alcane de manière à tester une fois encore le modèle PPR78.

Le mélange traité n'étant pas un système binaire, la procédure de préparation de celui-ci n'est pas exactement la même que précédemment.

### V.C.1. Procédure et description du fluide synthétique

Dans un premier temps, nous avons choisi les constituants à utiliser pour préparer le fluide synthétique. Nous avons retenu deux alcanes linéaires, l'octane et l'hexadécane, deux composés naphhténiques, le méthylcyclohexane et la cis-décaline et enfin le méthylbenzène (toluène) en tant que représentant de la famille des aromatiques. La provenance et la pureté de ces produits sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Fournisseurs et puretés des produits utilisés pour la préparation du fluide synthétique

Produit	Fournisseur	Pureté/%
octane	Fluka	>99,5
hexadécane	Aldrich	>99,0
méthylcyclohexane	Aldrich	>99,0
cis-décaline	Aldrich	>99,0
méthylbenzène (toluène)	Aldrich	>99,5

Ces cinq produits sont liquides à température ambiante et leurs propriétés sont connues. Le fluide synthétique a été préparé à l'extérieur de la cellule, sous pression atmosphérique et à température ambiante. Le mélange a simplement été réalisé dans un bêcher placé sur le plateau d'une balance de précision de marque Ohaus (précision de 0,0001 g) permettant le relevé de chaque masse de liquide ajoutée. Après l'ajout successif des constituants, le mélange synthétique obtenu a été placé dans un flacon hermétiquement clos et fut agité vigoureusement durant une heure à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté.

Tableau V.4. Composition du fluide synthétique à cinq constituants

Constituant	Fraction molaire
octane	0,4000
hexadécane	0,0500
méthylcyclohexane	0,3000
cis-décaline	0,0500
méthylbenzène (toluène)	0,2000

La composition précise du fluide synthétique à cinq constituants préparé est donnée dans le tableau V.4.

Une fois le fluide synthétique préparé, la procédure de remplissage de la cellule pour réaliser le mélange CO<sub>2</sub> – fluide synthétique est la même que celle précédemment décrite dans la partie relative aux binaires. Le mode de détermination des pressions de saturation est également inchangé.

### V.C.2. Résultats expérimentaux et modélisation

61 points expérimentaux ont été mesurés entre 292,95 K et 373,35 K : 52 points de bulle et 9 points de rosée. Les pressions mesurées sont comprises entre 20 bar et 165 bar environ. Le mélange CO<sub>2</sub> – fluide synthétique a été étudié pour sept fractions molaires de CO<sub>2</sub> allant de 0,2036 à 0,9601. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau V.5.

Tableau V.5. Points expérimentaux de bulle et de rosée pour 7 compositions différentes du système multiconstituant CO<sub>2</sub> – fluide synthétique <sup>a</sup>

$x_{CO_2} = 0,2036$		$x_{CO_2} = 0,4021$		$x_{CO_2} = 0,6008$		$x_{CO_2} = 0,8000$	
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar
293,05	19,7	293,05	33,6	292,95	43,7	293,05	49,9
302,85	22,9	302,95	39,6	302,95	52,6	303,05	61,4
313,15	26,4	313,05	45,9	313,05	62,2	312,95	73,9
323,05	29,7	323,25	52,4	323,25	72,3	323,35	88,0
333,15	33,1	333,35	58,8	333,35	82,6	333,35	102,2
343,05	36,3	343,15	64,9	343,05	92,6	343,05	116,1
353,15	39,5	353,25	71,2	353,15	102,6	352,95	129,6
363,25	42,5	362,85	76,8	363,25	112,2	363,15	142,1
373,25	45,3	373,35	82,7	373,15	121,0	373,15	153,0
$x_{CO_2} = 0,8723$		$x_{CO_2} = 0,9101$		$x_{CO_2} = 0,9601$			
T/K	P/bar	T/K	P/bar	T/K	P/bar		
292,95	51,9	293,05	53,5	292,95	55,1		
302,85	63,9	302,95	66,0	302,95	68,7		
312,85	77,5	313,15	80,6	313,15	84,0		
323,25	92,8	323,05	95,7	322,95	98,5		
332,95	107,7	332,95	111,5	333,25	<b>115,3</b>		
342,95	122,4	343,05	<b>127,0</b>	343,05	<b>130,4</b>		
353,25	136,5	353,05	<b>141,3</b>	352,95	<b>142,9</b>		
-	-	363,35	<b>154,4</b>	363,05	<b>153,4</b>		
-	-	373,15	<b>165,1</b>	373,05	<b>161,2</b>		

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

Les points expérimentaux sont partiellement présentés figure V.6. ainsi que les enveloppes de phase correspondantes calculées par le modèle PPR78. Le résultat obtenu est satisfaisant puisque l'écart relatif entre les 61 points expérimentaux et le modèle est de 9,2%, ce qui correspond à un écart absolu de 5,5 bar.

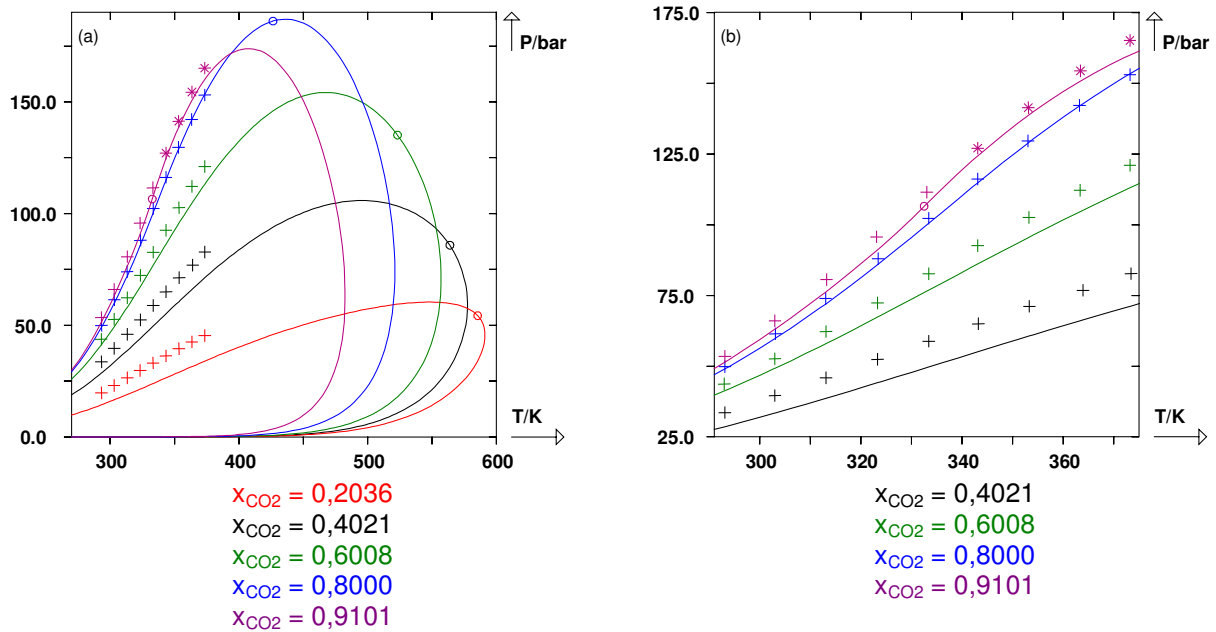


Figure V.6. Données expérimentales originales et enveloppes de phase calculées par le modèle PPR78 pour plusieurs quantités de  $\text{CO}_2$  injectées dans le fluide synthétique à cinq constituants dont la composition est donnée tableau V.4.

Il est également possible de représenter le comportement du mélange sous forme de courbes isothermes dans le plan  $(P, x_{\text{CO}_2})$ . Pour ce faire, les données expérimentales originales doivent être lissées en utilisant la même méthode que celle décrite pour les systèmes binaires. Les données expérimentales lissées sont reportées en annexe 5 et sont partiellement présentées figure V.7.

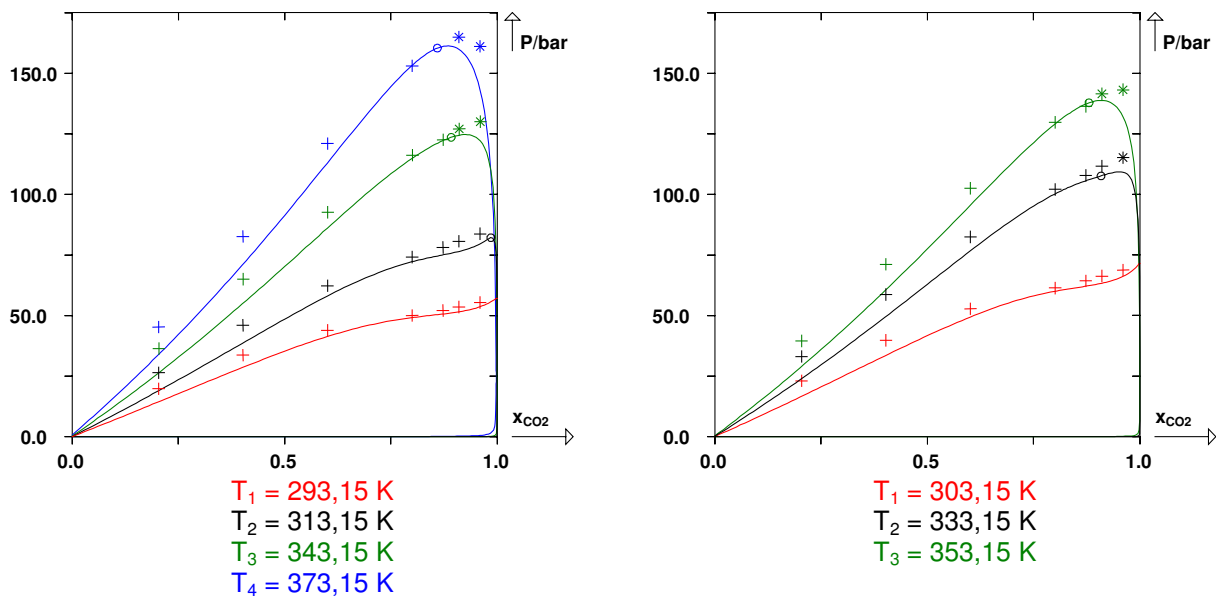


Figure V.7. Mesures expérimentales lissées et courbes de bulle et de rosée du pseudo-binaire  $\text{CO}_2$  (1) – fluide synthétique (2) calculées par le modèle PPR78 à sept températures allant de 293,15 K à 373,15 K.

Pour tracer les courbes isothermes de la figure V.7., on considère que le gaz d'injection ( $\text{CO}_2$ ) et le fluide synthétique forment un mélange pseudo-binaire. Au regard des courbes de la figure V.7. (courbes de swelling), on constate qu'à une

température donnée, le point critique du mélange est situé légèrement à gauche de la pression maximum du diagramme.

La figure V.7. confirme que le modèle développé est un bon modèle prédictif même si des écarts apparaissent pour des quantités de CO<sub>2</sub> injectées faibles. A proximité du point critique et au sommet du diagramme, la prédiction est très satisfaisante.

Ce point est important car le sommet de la courbe de swelling représente la pression minimale de miscibilité directe (first contact minimum miscibility pressure, FCMMP) [837]. Pour une pression supérieure ou égale à la FCMMP, tous les mélanges possibles des deux fluides (CO<sub>2</sub> et fluide synthétique) sont monophasiques à la température considérée.

Nous avons donc réalisé de nouvelles mesures expérimentales d'ELV pour un système multiconstituant contenant du CO<sub>2</sub> et cinq hydrocarbures : octane, hexadécane, méthylcyclohexane, cis-décane et méthylbenzène. Une représentation correcte des données expérimentales a été obtenue sans aucun ajustement avec le modèle PPR78.

---

## BILAN ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons développé une méthode de contributions de groupes permettant la prédiction du coefficient d'interaction binaire,  $k_{ij}(T)$ , de l'équation d'état cubique de Peng et Robinson. Le point clé de notre approche est que la méthode employée rend ce coefficient d'interaction dépendant de la température du mélange traité. Il faut également noter que la méthode proposée ne nécessite pas la connaissance d'autres paramètres que ceux nécessaires à la résolution de l'équation d'état elle-même, à savoir : la température critique, la pression critique et le facteur acentrique de chaque corps pur.

Douze groupes ont été définis durant cette étude. Les six premiers groupes sont relatifs aux alcanes linéaires et ramifiés, les trois suivants concernent les composés aromatiques tandis que deux groupes sont consacrés aux composés naphténiques. Le douzième et dernier groupe ajouté est le groupe  $\text{CO}_2$ . A l'aide du modèle développé, appelé PPR78, il est donc désormais possible de calculer les coefficients d'interaction binaires pour tous les couples de molécules de n'importe quel mélange contenant des alcanes, des aromatiques, des naphtés et du  $\text{CO}_2$ .

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont généralement très bons. Le comportement des systèmes binaires, même asymétriques, est bien représenté par le modèle. Cette étude fournit notamment la preuve qu'en utilisant un  $k_{ij}$  dépendant de la température, il est possible de prédire avec une grande précision le lieu des points critiques des mélanges binaires de type I et de type II. En revanche, les diagrammes de type III ne peuvent être prédits correctement à basse température, c'est-à-dire au voisinage de l'UCEP.

Après avoir développé le modèle à l'aide des données expérimentales concernant les systèmes binaires, nous l'avons testé avec succès sur de nombreux mélanges multiconstituants synthétiques. Dans bien des cas, les résultats obtenus sur ces mélanges sont meilleurs que ceux obtenus avec les modèles de type Equation d'état /  $g^E$ . Il semble clair que l'utilisation du modèle proposé permet d'améliorer la représentation des mélanges complexes comme les fluides pétroliers et les gaz naturels.

Enfin, lorsque le mélange traité contient un (ou plusieurs) constituant(s) dont les propriétés critiques sont inconnues, nous recommandons de combiner l'utilisation du modèle PPR78 à l'utilisation de la méthode de contributions de groupes développée par Constantinou et Gani pour estimer ces propriétés.

Pour conclure, le fait que les trois premières publications relatives au modèle développé soient restées, depuis plus d'un an, parmi les dix publications les plus téléchargées du journal Fluid Phase Equilibria témoigne de l'intérêt que suscite le développement d'un tel modèle prédictif. Signalons également que le modèle PPR78 vient d'être récemment inclus aux logiciels ProSimPlus (simulation de procédés industriels continus) et Simulis Thermodynamics (calcul de propriétés thermodynamiques) tous deux commercialisés par la société ProSim.

Sur le plan expérimental, nous avons mesuré les équilibres liquide – vapeur de deux systèmes binaires contenant du CO<sub>2</sub> et pour lesquels aucune donnée n'était disponible : CO<sub>2</sub> – méthylcyclopentane et CO<sub>2</sub> – isopropylcyclohexane. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule haute pression à volume variable. Le lieu des points critiques liquide – vapeur de ces deux systèmes binaires s'avère être continu. Ils appartiennent donc aux systèmes binaires de type I ou II selon la classification de Van Konynenburg et Scott.

Le même équipement a été utilisé pour mesurer des points de bulle et de rosée d'un système multiconstituant comprenant cinq hydrocarbures en présence de CO<sub>2</sub>. En effet, de telles données sont relativement rares dans la littérature. De plus, ces mesures nous ont permis de tester à nouveau les capacités prédictives du modèle PPR78.

Dans le futur, il serait très intéressant de réaliser des mesures expérimentales d'équilibres liquide – vapeur concernant des systèmes binaires de type alcane ramifié – naphtène ramifié. En effet, nous avons vu que les données relatives à ces systèmes sont actuellement trop peu nombreuses pour ajuster correctement les paramètres  $A_{11-3}$ ,  $A_{11-4}$ ,  $B_{11-3}$  et  $B_{11-4}$  du modèle.

Les perspectives futures concernant le modèle PPR78 sont nombreuses. Celui-ci est actuellement étendu aux deux gaz permanents N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. A l'issue de cette extension, il sera donc possible de prédire le coefficient d'interaction binaire de n'importe quel mélange contenant des hydrocarbures et les trois gaz CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. Le domaine des fluides pétroliers et gaziers sera ainsi couvert.

Nous envisageons également une extension du modèle au groupe alcool car le méthanol et les glycols sont souvent utilisés lors des opérations de transport, pour éviter la formation d'hydrates dans les bruts.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Vidal, Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Technip, Paris, 1997.
- [2] O.A. Hougen, K.M. Watson, Chemical process principles. Part II, Thermodynamics. John Wiley & sons, New York, 1948.
- [3] M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J. Chem. Phys. 8 (1940) 334-345.
- [4] M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J. Chem. Phys. 10 (1942) 747-758.
- [5] J.D. Van der Waals, On the continuity of the gaseous and liquid states. Ph.D. Dissertation, Leiden, 1873.
- [6] O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Rev. 44 (1949) 233-244.
- [7] G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197-1203.
- [8] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-64.
- [9] D.B. Robinson, D.Y. Peng, The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs. Gas Processors Association, Research Report RR-28, 1978.
- [10] J.O. Valderrama, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1603-1618.
- [11] J.O. Valderrama, J. Chem. Eng. Jpn. 23 (1990) 87-91.
- [12] A. Pénélox, E. Rauzy, R. Fréze, Fluid Phase Equilib. 8 (1982) 7-23.
- [13] T. Holderbaum, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 70 (1991) 251-265.
- [14] P.L. Chueh, J.M. Prausnitz, AIChE J. 13 (1967) 1099-1107.
- [15] R. Stryjek, Fluid Phase Equilib. 56 (1990) 141-152.
- [16] G. Gao, J.L. Daridon, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel, Fluid Phase Equilib. 74 (1992) 85-93.
- [17] A. Kordas, K. Magoulas, S. Stamataki, D. Tassios, Fluid Phase Equilib. 112 (1995) 33-44.
- [18] M.S. Graboski, T.E. Daubert, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17 (1978) 448-454.
- [19] K. Kato, K. Nagahama, M. Hirata, Fluid Phase Equilib. 7 (1981) 219-231.
- [20] J.M. Moysan, H. Paradowski, J. Vidal, Chem. Eng. Sci. 41 (1986) 2069-2074.
- [21] A. Kordas, K. Tsoutsouras, S. Stamataki, D. Tassios, Fluid Phase Equilib. 93 (1994) 141-166.
- [22] K.D. Bartle, A.A. Clifford, G.F. Shilstone, J. Supercrit. Fluids 5 (1992) 220-225.
- [23] J.A.P. Coutinho, G.M. Kontogeorgis, E. Stenby, Fluid Phase Equilib. 102 (1994) 31-60.
- [24] J.O. Valderrama, A.A. Ibrahim, L.A. Cisternas, Fluid Phase Equilib. 59 (1990) 195-205.
- [25] G. Avlonitis, G. Mourikas, S. Stamataki, D. Tassios, Fluid Phase Equilib. 101 (1994) 53-68.
- [26] J.O. Valderrama, P.F. Arce, A.A. Ibrahim, Can. J. Chem. Eng. 77 (1999) 1239-1243.
- [27] H. Nishiumi, T. Arai, Fluid Phase Equilib. 42 (1988) 43-62.
- [28] L. Constantinou, R. Gani, AIChE J. 40 (1994) 1697-1710.
- [29] L. Constantinou, R. Gani, J.P. O'Connell, Fluid Phase Equilib. 103 (1995) 11-22.
- [30] L. Avauillée, L. Trassy, E. Neau, J.N. Jaubert, Fluid Phase Equilib. 139 (1997) 155-170.
- [31] G.M. Wilson, C.H. Deal, Ind. Eng. Fundam. 1 (1962) 20-23.
- [32] E.L. Derr, C.H. Deal, Institution of Chemical Engineers, London, Symp. Ser. 32 (1969) 40-51.
- [33] K. Kojima, K. Tochigi, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method. Elsevier, Amsterdam ; Oxford, 1979.
- [34] K. Tochigi, B.C.Y. Lu, K. Ochi, K. Kojima, AIChE J. 27 (1981) 1022-1024.
- [35] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 1086-1099.
- [36] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [37] W. Abdoul, Ph.D. Dissertation, Université d'Aix – Marseille, 1987.
- [38] A. Pénélox, W. Abdoul, E. Rauzy, Fluid Phase Equilib. 47 (1989) 115-132.
- [39] W. Abdoul, E. Rauzy, A. Pénélox, Fluid Phase Equilib. 68 (1991) 47-102.
- [40] P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 298 (1980) 495-540.
- [41] T.W. De Loos, Understanding phase diagrams. In: Supercritical Fluids: Fundamentals for Application. E. Kiran and J.M.H. Levelt Sengers Eds., NATO ASI, Series E: 273, Kluwer Academic Publishers, 1994, 65-89.
- [42] H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, J. Chim. Phys. 68 (1971) 922-934.
- [43] B. Carrier, M. Rogalski, A. Pénélox, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1714-1721.
- [44] E. Rauzy, Ph.D. Dissertation, Université d'Aix – Marseille, 1982.
- [45] J.N. Jaubert, F. Mutelet, Fluid Phase Equilib. 224 (2004) 285-304.
- [46] J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, J.P. Corriou, Fluid Phase Equilib. 237 (2005) 193-211.
- [47] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet, Fluid Phase Equilib. 243 (2006) 9-28.
- [48] S. Vitu, R. Privat, J.N. Jaubert, F. Mutelet, J. Supercrit. Fluids (2007), doi: 10.1016/j.supflu.2007.11.015.



- [49] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, 2000.
- [50] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, 1987.
- [51] I. Wichterle, J. Linek, Z. Wagner, H.V. Kehiaian, *Vapor-Liquid Equilibrium in Mixtures and Solutions*, Bibliographic Database, EVLM'2003, Electronic Edition, Version 5.0, ELDATA, Paris, France, 2003.
- [52] J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, *Fluid Phase Equilib.* 235 (2005) 122-123.
- [53] R.C. Miller, A.J. Kidnay, M.J. Hiza, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 167-178.
- [54] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 9-12.
- [55] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 13-18.
- [56] A.R. Price, Ph.D. Dissertation, Rice Inst. Houston, Texas, 1957.
- [57] J. Davalos, W.R. Anderson, R.E. Phelps, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 81-84.
- [58] M.K. Gupta, G.C. Gardner, M.J. Hegarty, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 313-318.
- [59] A.R. Price, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 40-52.
- [60] M.S.W. Wei, T.S. Brown, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 726-731.
- [61] E.J.S. Gomes de Azevedo, J.C.G. Calado, *Fluid Phase Equilib.* 49 (1989) 21-34.
- [62] G.M. Wilson, *Adv. Cryog. Eng.* 20 (1975) 164-171.
- [63] V.G. Skripka, I.E. Nikitina, L.A. Zhdanovich, A.G. Sirotnin, O.A. Ben'yaminovich, *Gazov. Prom.* 15 (1970) 35-36.
- [64] D.P.L. Poon, B.C.Y. Lu, *Adv. Cryog. Eng.* 19 (1974) 292-299.
- [65] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 4-9.
- [66] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 534-539.
- [67] W.W. Akers, J.F. Burns, W.R. Fairchild, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2531-2534.
- [68] L.C. Kahre, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 67-71.
- [69] B.H. Sage, B.L. Hicks, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1085-1092.
- [70] L.R. Roberts, R.H. Wang, A. Azarnoosh, J.J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 484-485.
- [71] D.G. Elliot, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 71-77.
- [72] H.C. Wiese, J. Jacobs, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 82-91.
- [73] R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1008-1013.
- [74] S.D. Barsuk, V.G. Skripka, O.A. Ben'yaminovich, *Gazov. Prom.* 15 (1970) 38-41.
- [75] W.M. Haynes, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 903-911.
- [76] B. Williams, N.W. Prodany, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 1-6.
- [77] B.H. Sage, H.H. Reamer, R.H. Olds, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1108-1117.
- [78] T.C. Chu, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 41-44.
- [79] L.C. Kahre, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 363-367.
- [80] K. Nagahama, S. Suzuki, S. Oba, M. Hirata, *Sekiyu Gakkaishi* 28 (1985) 63-69.
- [81] V.M. Berry, B.H. Sage, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand.)*, (1970) 32-105.
- [82] H.S. Taylor, G.W. Wald, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Oil Gas J.* 38 (1939) 46-50.
- [83] B.L. Rogers, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 211-216.
- [84] E.H. Amick, W.B. Johnson, B.F. Dodge, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 48 (1952) 65-72.
- [85] J. Shim, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 3-8.
- [86] R.D. Gunn, J.J. McKetta, N. Ata, *AIChE J.* 20 (1974) 347-353.
- [87] Y.N. Lin, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 402-408.
- [88] P. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier Meray, E. Behar, *Fluid Phase Equilib.* 129 (1997) 285-305.
- [89] S. Srivastan, N.A. Darwish, N.A. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 516-520.
- [90] J.P. Kohn, J.H.S. Haggin, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 313-315.
- [91] H.L. Chang, L.J. Hurt, R. Kobayashi, *AIChE J.* 12 (1966) 1212-1216.
- [92] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data Ser.* 1 (1956) 29-42.
- [93] J.P. Kohn, *AIChE J.* 7 (1961) 514-518.
- [94] H. Schlichting, R. Langhorst, H. Knapp, *Fluid Phase Equilib.* 84 (1993) 143-163.
- [95] J.P. Kohn, W.F. Bradish, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 5-8.
- [96] A.S. Velikovskii, G.S. Stepanova, Y.I. Vybornova, *Gazov. Prom.* 9 (1964) 1-6.
- [97] S. Peramanu, B.P. Pruden, *Can. J. Chem. Eng.* 75 (1997) 535-543.
- [98] L.M. Shipman, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 176-180.
- [99] P. Rousseaux, D. Richon, H. Renon, *Fluid Phase Equilib.* 11 (1983) 153-168.
- [100] S.G. D'Avila, B.K. Kaul, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 488-491.
- [101] K.T. Koonce, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964), 490-501.
- [102] J.M. Beaudoin, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 189-191.
- [103] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J.J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 146-149.
- [104] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 1526-1531.

- [105] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 143-168.
- [106] J.F. Arnaud, Ph.D. Dissertation, France, 1995.
- [107] M.P.W.M. Rijkers, V.B. Maduro, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 72 (1992) 309-324.
- [108] V.V. de Leeuw, T.W. de Loos, H.A. Kooijman, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 73 (1992) 285-321.
- [109] H.M. Lin, H.M. Sebastian, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 252-254.
- [110] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van der Kooi, R. N. Lichtenthaler, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 803-815.
- [111] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 335-345.
- [112] S.H. Huang, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 145-147.
- [113] N.A. Darwish, J. Fathikalajahi, K.A. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 44-48.
- [114] P. Uchytíl, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 15 (1983) 209-217.
- [115] D.E. Maschke, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 232-234.
- [116] L. Djordjevich, R.A. Budenholzer, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 10-12.
- [117] J. Miksovsky, I. Wichterle, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40 (1975) 365-370.
- [118] C.J. Blanc, J.C.B. Setler, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 111-115.
- [119] A.Q. Clark, K. Stead, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 413-428.
- [120] V. Lhotak, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 6 (1981) 229-235.
- [121] J.G. Dingrani, G. Thodos, *Can. J. Chem. Eng.* 56 (1978) 616-623.
- [122] V.S. Mehra, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 307-309.
- [123] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 353-357.
- [124] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 301-304.
- [125] G. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahashi, *Sekiyu Gakkaishi*, 29 (1986) 32-37.
- [126] T.W. de Loos, H.J. van der Kooi, P.L. Ott, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 166-168.
- [127] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 44-50.
- [128] H.H. Reamer, V. Berry, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 6 (1961) 184-191.
- [129] K. Ohgaki, F. Sano, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 55-58.
- [130] E.J. Zais, I.H. Silberberg, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 253-256.
- [131] K.A. Gasem, A.M. Raff, N.A. Darwish, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 397-398.
- [132] S.P. Dastur, Ph.D. Dissertation, Northwestern University, 1964.
- [133] V.S. Mehra, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 211-214.
- [134] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* 30 (1938) 459-465.
- [135] A.B.J. Rodrigues, D.S. McCaffrey, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968) 164-168.
- [136] W.L. Weng, M.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 213-215.
- [137] Y. Kobatake, J.H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 331-335.
- [138] F.H. Fallaha, Ph.D. Dissertation, University of Birmingham, 1974.
- [139] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 161-168.
- [140] B.A. Bufkin, R.L. Robinson, S.S. Estrera, K.D. Luks, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 421-423.
- [141] H. Gardeler, K. Fischer, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1051-1056.
- [142] S.S. Estrera, M.M. Arbuckle, K.D. Luks, *Fluid Phase Equilib.* 35 (1987) 291-307.
- [143] K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 53-56.
- [144] K.H. Lee, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 292-295.
- [145] M. Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20 (1981) 284-289.
- [146] D. Legret, D. Richon, H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980) 122-126.
- [147] K.A. Gasem, B.A. Bufkin, A.M. Raff, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 187-191.
- [148] C.J. Peters, J.L. de Roo, R.N. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 287-308.
- [149] W.B. Kay, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 46-52.
- [150] P. Beranek, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 6 (1981) 279-282.
- [151] H. Hipkin, *AIChE J.* 12 (1966) 484-487.
- [152] J. Vejrosta, I. Wichterle, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 1246-1248.
- [153] B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 992-996.
- [154] W.E. Vaughan, F.C. Collins, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 885-890.
- [155] K. Ishida, K. Noda, K. Hirako, *Kenkyu Hokoku - Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* 26 (1975) 355-360.
- [156] W.B. Kay, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 137-140.
- [157] S.W. Chun, W.B. Kay, J.C. Rainwater, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 494-501.
- [158] J.L. Guillevic, D. Richon, H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22 (1983) 495-499.
- [159] W.B. Kay, J. Genco, D.A. Fichtner, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 275-280.
- [160] D.W. Jennings, R.C. Schucker, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 831-838.

- [161] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 17-24.
- [162] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 356-358.
- [163] J.A. Martinez-Ortiz, D.B. Manley, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 165-167.
- [164] K. Yokoyama, S. Ohe, *Ishikawajima-Harima Giho* 11 (1971) 5-11.
- [165] M. Hirata, S. Suda, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 10 (1968) 20-27.
- [166] G. Calingaert, L.B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 750-765.
- [167] W.B. Kay, R.L. Hoffman, O. Davies, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 333-338.
- [168] A. Hoepfner, U.T. Kreibich, K. Schaefer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74 (1970) 1016-1020.
- [169] L.W. Cummings, Ph.D. Dissertation, Mass. Inst. Techn., 1933.
- [170] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 590-594.
- [171] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 24-28.
- [172] S. Chen, B.I. Zwolinski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 70 (1974) 1133-1142.
- [173] F.G. Tenn, R.W. Missen, *Can. J. Chem. Eng.* 41 (1963) 12-14.
- [174] P. Rice, A. El-Nikheli, *Fluid Phase Equilib.* 107 (1995) 257-267.
- [175] D.L. Katz, G.G. Brown, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 1373-1384.
- [176] W.T. Cummings, F.W. Stones, M.A. Volante, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 728-732.
- [177] P.L. Chueh, J.M. Prausnitz in *Vapor-liquid Equilibria for mixtures of low boiling substances*, Chemistry Data Series, Vol. VI, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1982 (page 721).
- [178] A.V. Kozhenkov, V.P. Kononov, Yu.I. Malenko, *Zh. Prikl. Khim.* 54 (1981) 973-988.
- [179] C.L. Ho, R.R. Davison, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 293-296.
- [180] H.A. Beatty, G. Calingaert, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 504-508.
- [181] C.P. Smyth, E.W. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 2646-2660.
- [182] V. Zharov, T. Viit, H. Viit, L. Kudryavtseva, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol.* 20 (1971) 206-209.
- [183] E.H. Leslie, A.R. Carr, *Ind. Eng. Chem.* 17 (1925) 810-817.
- [184] J. Zielkiewicz, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 605-612.
- [185] D.S. Jan, H.Y. Shiau, F.N. Tsai, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 438-440.
- [186] H. Kirss, L.S. Kudryavtseva, O. Eisen, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol.* 24 (1975) 15-22.
- [187] S. Weiguo, A.X. Qin, P.J. McElroy, A.G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 905-914.
- [188] K.N. Marsh, J.B. Ott, M.J. Costigan, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 343-348.
- [189] S.K. Ogorodnikov, V.B. Kogan, A.I. Morozova, *Zh. Prikl. Khim.* 35 (1962) 685-687.
- [190] K.N. Marsh, J.B. Ott, A.E. Richards, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 897-902.
- [191] J.B. Ott, K.N. Marsh, R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 371-376.
- [192] M.L. McGlashan, A.G. Williamson, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 588-600.
- [193] J.H. Hildebrand, J.W. Sweny, *J. Phys. Chem.* 43 (1939) 109-117.
- [194] J.G. Fernandez-Garcia, C.G.M. Guillemin Boissonnas, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1733-1737.
- [195] C. Berro, F. Laichoubi, E. Rauzy, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 474-478.
- [196] J.A. Abara, D.W. Jennings, W.B. Kay, A.S. Teja, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 242-247.
- [197] E.K. Liu, R.R. Davison, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 85-88.
- [198] C. Berro, F. Laichoubi, E. Rauzy, *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 863-869.
- [199] L.S. Kudryavtseva, A. Viit, O. Eisen, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol.* 20 (1971) 292-296.
- [200] J. Wisniak, G. Embon, R. Shafir, H. Segura, R. Reich, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 1191-1194.
- [201] L. Sieg, *Chem. Ing. Tech.* 22 (1950) 322-326.
- [202] E.C. Bromiley, D. Quiggle, *Ing. Eng. Chem.* 25 (1933) 1136-1138.
- [203] A. Dejoz, V. Gonzalez-Alfaro, P.J. Miguel, M.I. Vazquez, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 93-96.
- [204] E.P. Schoch, A.E. Hoffmann, A.S. Kasperik, J.H. Lightfoot, F.D. Mayfield, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 788-791.
- [205] C.R. Coan, A.D. King, *J. Chromatogr.* 44 (1969) 429-436.
- [206] M. Elbishlawi, J.R. Spencer, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1811-1815.
- [207] D. Legret, D. Richon, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 165-169.
- [208] N.A. Darwish, K.A. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 781-784.
- [209] B.H. Sage, D.C. Webster, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 1045-1047.
- [210] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 77 (1992) 327-342.
- [211] G.S. Stepanova, Y.I. Vybornova, A.S. Velikovskii, *Gazov. Delo* 9 (1965) 3-7.
- [212] Y.N. Lin, S.C. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 231-234.
- [213] S.C. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 409-410.
- [214] L.R. Field, E. Wilhelm, R. Battino, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 237-243.
- [215] R. Langhorst, Ph.D. Dissertation, The German Technical University of Berlin, 1987.

- [216] S. Srivatsan, W. Gao, K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 623-625.
- [217] G.S. Stepanova, A.S. Velikovskii, *Gazov. Delo* (1969) 10-13.
- [218] J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H.M. Lin, K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 145-151.
- [219] H.J. Ng, S.S. Huang, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 119-122.
- [220] S. Laugier, P. Alali, A. Valtz, A. Chareton, F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, Gas Processors Association, Research Report RR-75, 1984.
- [221] S.S. Huang, D.B. Robinson, *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 126-130.
- [222] W.F. O'Reilly, T.E. Blumer, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 220-222.
- [223] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 149-152.
- [224] B.K. Kaul, Ph.D. Dissertation, The University of California, Berkeley, 1977.
- [225] P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray, A. Barreau, *Fluid Phase Equilib.* 119 (1996) 213-230.
- [226] W.B. Kay, T.D. Nevens, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 48 (1952) 108.
- [227] J.T. Reaves, A.T. Griffith, C.B. Roberts, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 683-686.
- [228] S. Laugier, A. Valtz, A. Chareton, D. Richon, H. Renon, Gas Processors Association, Research Report RR-82, 1984.
- [229] J.W. Glanville, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 508-513.
- [230] D. Fleury, W. Hayduk, *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 195-199.
- [231] M. Hirata, International Symposium, Warszawa-Jablona Nov. 2-6, 1975.
- [232] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 104-111.
- [233] W. Gerrard, *J. Appl. Chem. Biotechnology* 23 (1973) 1-17.
- [234] S. Laugier, A. Valtz, A. Chareton, D. Richon, H. Renon, Gas Processors Association, Research Report RR-88, 1985.
- [235] Y. Miyano, W. Hayduk, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 277-281.
- [236] Y. Miyano, W. Hayduk, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 77-80.
- [237] S.O. Obst, Ph.D. Dissertation, Karl Marx University, Leipzig, 1988.
- [238] J.L.H. Wang, B.C.Y. Lu, *J. Appl. Chem. Biotechnology* 21 (1971) 297-299.
- [239] W.W. Bowden, J.C. Station, B.D. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 296-303.
- [240] H.S. Myers, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 2215-2219.
- [241] L.H. Wang, *Nengyuan Jikan* 11 (1981) 8-39.
- [242] I.P.C. Li, Y.W. Wong, S.D. Chang, B.C.Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 492-498.
- [243] M. Klon-Palczewska, J. Cholinski, D. Wyrzykowska-Stankiewicz, *Chem. Stosow.* 24 (1980) 197-209.
- [244] T. Roscher, FIZ Report (1970) 12281.
- [245] V.V. Nazarov, V.A. Shalygin, L.A. Bernshtein, *VINITI* 3707-77, (1977) 7pp.
- [246] V. Mathot, A. Desmyter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 782-788.
- [247] E.L. Meijer, N. Brouwer, J.C. Van Miltenburg, *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976) 703-708.
- [248] R.S. Murray, M.L. Martin, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 839-846.
- [249] V.C. Smith, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 391-395.
- [250] D.V.S. Jain, V.K. Gupta, B.S. Lark, *Indian J. Chem.* 8 (1970) 815-820.
- [251] K.S. Yuan, B.C.Y. Lu, J.C.K. Ho, A.K. Keshpande, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 549-559.
- [252] N.P. Markuzin, V.F. Plekhotkin, *Zh. Fiz. Khim.* 36 (1962) 1973-1978.
- [253] M.P. Susarev, S.T. Chen, *Zh. Fiz. Khim.* 37 (1963) 1739-1744.
- [254] C. Saez, A. Compostizo, R.G. Rubio, A. Crespo-Colin, M. Diaz-Pena, *Fluid Phase Equilib.* 24 (1985) 241-258.
- [255] M. Goral, *Fluid Phase Equilib.* 102 (1994) 275-286.
- [256] C.O. Tongberg, F. Johnston, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 733-735.
- [257] F. Gothard, I. Minea, C. Grigoras, *Rev. Chim. Bucharest* 11 (1960) 705-708.
- [258] K. Ridgway, P.A. Butler, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 509-514.
- [259] D.O. Hanson, M. Van Winkle, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 319-325.
- [260] W. Brzostowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 9 (1961) 471-475.
- [261] P.S. Prahbu, M. Van Winkle, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 210-214.
- [262] S. Saito, *Kenkyu Hokoku - Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* 15 (1969) 397-407.
- [263] Z. Gu, J. Lin, L. Si, *Huaxue Gongye Yu Gongcheng* 16 (1999) 39-43.
- [264] F. Gothard, I. Minea, *Rev. Chim. Bucharest* 14 (1963) 520-525.
- [265] J. Surovy, J. Dojcansky, M. Revus, V. Marecek, *Ropa a Uhlie* 22 (1980) 236-243.
- [266] Z. Chen, J. Tang, L. Wang, Z. Wu, *DIPPR Data Ser.* 1 (1991) 24-31.
- [267] W. Beyer, H. Schuberth, E. Leibnitz, *J. Prakt. Chem.* 27 (1965) 276-296.
- [268] W.B. Kay, D.W. Hissong, *Proc. Am. Pet. Inst., Div. Refin.* 47 (1967) 653-722.
- [269] I. Wichterle, L. Boublikova, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 8 (1969) 585-588.
- [270] T. Michishita, Y. Arai, S. Saito, *Kagaku Kogaku* 35 (1971) 111-116.
- [271] E.W. Funk, F.C. Chai, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 24-27.
- [272] R. Wohland, S. Stoeck, FIZ Report (1974) 12121.

- [273] M. Lubomska, S.K. Malanowski, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1488-1493.
- [274] K.L. Butcher, K.R. Ramasubramanian, M.S. Medani, *J. Appl. Chem. Biotechnology*, 22 (1972) 1139-1155.
- [275] A. Danneil, K. Toedheide, E.U. Frank, *Chem. Ing. Tech.* 39 (1967) 816-821.
- [276] J. Heinrich, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 40 (1975) 787-793.
- [277] J.W. Bayles, T.M. Letcher, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 266-271.
- [278] D.A. Palmer, B.D. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 71-76.
- [279] K.R. Harris, P.J. Dunlop, *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 805-811.
- [280] G. Werner, H. Schuberth, *J. Prakt. Chem.* 31 (1966) 225-239.
- [281] D.V.S Jain, V.K. Gupta, B.S. Lark, *J. Chem. Thermodyn.* 5 (1973) 451-455.
- [282] U. Messow, D. Schuetze, R. Pfestorf, D. Kuchenbecker, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 258 (1977) 24-32.
- [283] I. Brown, *Australian J. Sci. Research* 5A (1952) 530-540.
- [284] S.J. Fu, B.C.Y. Lu, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 324-326.
- [285] I. Brown, A.H. Ewald, *Australian J. Sci. Research* 4A (1951) 198-212.
- [286] T. Treszczanowicz, H. Kehiaian, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 21 (1973) 97-105.
- [287] B. Wisniewska, J. Gregorowicz, S. Malanowski, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 173-186.
- [288] B. Loiseleur, P. Clechet, J.C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 (1968) 4390-4398.
- [289] R.L. Nielsen, J.H. Weber, *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 145-151.
- [290] S.R. Ellis, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 30 (1952) 58-64.
- [291] E. Hala, L. Wichterle, J. Linek, in *Vapor-liquid Equilibria Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1980 (page 129).*
- [292] R.P. Tripathi, L. Asselineau, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 33-40.
- [293] K. Hlousek, E. Hala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35 (1970) 1030-1040.
- [294] L.M. Lozano, E.A. Montero, M.C. Martin, M.A. Villamanan, *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 155-162.
- [295] J.J. Segovia, M.C. Martin, C.R. Chamorro, M.A. Villamanan, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 1014-1020.
- [296] N.L. Yarym-Agaev, V.P. Kalinichenko, *Zh. Prikl. Khim.* 55 (1982) 2612-2614.
- [297] Y. Sun, W. Yen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 7 (1986) 54-58.
- [298] Z. Cui, J. Li, *Shiyu Huagong* 15 (1986) 528-531.
- [299] Q. Wang, G. Chen, S. Han, *Ranliao Huaxue Xuebao* 18 (1990) 185-192.
- [300] S. Van Pham, Ph.D. Dissertation, Leipzig, 1983.
- [301] B.G. Kyle, N.J. Tetlow, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 275-278.
- [302] R.W. Stephenson, M. Van Winkle, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 510-516.
- [303] M. R. Cines, F. N. Ruehlen, *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 710-714.
- [304] J.M. Harrison, L. Berg, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 117-120.
- [305] S. Weissman, S.E. Wood, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1153-1160.
- [306] J.C. Chu, S.L. Wang, S.I. Levy, R. Paul, in *Vapor-liquid Equilibria Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1980, (pages 303-304).*
- [307] J.W. Kenny, *Chem. Eng. Sci.* 6 (1957) 116-122.
- [308] M. Goral, N. Asmanova, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 201-209.
- [309] H. Segura, J. Wisniak, G. Galindo, R. Reich, *Phys. Chem. Liq.* 39 (2001) 637-654.
- [310] G. Arich, G. Tagliavini, *Ricerca Sci.* 28 (1958) 2493-2500.
- [311] J. Griswold, D. Andres, V.A. Klein, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 39 (1943) 223-240.
- [312] M.A. Rosanoff, C.W. Bacon, J.F.W. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* 36 (1914) 1993-2004.
- [313] G.C. Schmidt, *Z. Physik. Chem.* 121 (1926) 221-253.
- [314] H. Schuberth, *J. Prakt. Chem.* 6 (1958) 129-138.
- [315] W.D. Kesselman, G.E. Hollenbach, A.L. Myers, A.E. Humphrey, *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968) 34-36.
- [316] A.P. Rollet, G. Elkaim, P. Toledano, M. Senez, *Compt. Rend.* 242 (1956) 2560-2563.
- [317] P.M. Heertjes, *Chem. Proc. Eng.* 41 (1960) 385-386.
- [318] E. Kirschbaum, F. Gerstner, *Z. Ver. deut. Ing., Verfahrenstech.* (1939) 10-15.
- [319] B. Meeboer, in *Vapor-liquid Equilibria Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 7, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1980 (page 285).*
- [320] A.M. Clark, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 718-737.
- [321] S. M. Klara, R. S. Mohamed, D. M. Dempsey, G. D. Holder, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 143-147.
- [322] N. Gultekin, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 130-132.
- [323] K.D. Kassmann, H. Knapp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 452-458.

- [324] K.C. Joshi, Ph.D. Dissertation, Newark, 1979.
- [325] Z. Jin, A. Hu, K. Liu, Huagong Xuebao 19 (1991) 56-60.
- [326] I.M. Elshayal, B.C.Y. Lu, J. Appl. Chem. (London) 18 (1968) 277-280.
- [327] A.M. Al-Ghamdi, V.N. Kabadi, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 1330-1332.
- [328] R.K. Kutsarov, N.D. Ralev, V.K. Sharlopov, Zh. Prikl. Khim. 66 (1993) 567-573.
- [329] J.B. Ott, K.N. Marsh, R.H. Stokes, J. Chem. Thermodyn. 12 (1980) 493-503.
- [330] T. Boublik, G.C. Benson, Can. J. Chem. 47 (1969) 539-542.
- [331] N. Gultekin, Chim. Acta Turc. 13 (1985) 369-389.
- [332] B.N. Raju, R. Ranganathan, M.N. Rao, Indian Chem. Eng. 5 (1963) 82-90.
- [333] L. Xia, J. Zhang, J. Fu, Hua Hsueh Kung Yeh Yu Kung Cheng 48 (1997) 115-118.
- [334] T. Roscher, R. Wohland, FIZ Report (1970) 12151.
- [335] G.Y. Wang, G.Q. Wang, L. Bao, International Symposium on Thermodynamics in the Chemical & Engineering Industry-Beijing 6 (1994) 597-599.
- [336] S.C. Pak, W.B. Kay, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 (1972) 255-267.
- [337] R.G. Rubio, J.A.R. Renuncio, M. Diaz-Pena, Int. J. Thermophys. 3 (1982) 325-334.
- [338] U. Messow, K. Quitzsch, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 257 (1976) 121-128.
- [339] R.G. Rubio, J.A.R. Renuncio, M. Diaz-Pena, Thermochim. Acta 65 (1983) 69-79.
- [340] U. Messow, D. Schuetze, W. Hauthal, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 257 (1976) 218-228.
- [341] R.L. Snow, J.B. Ott, J.R. Goates, K.N. Marsh, S.O. Shea, R.H. Stokes, J. Chem. Thermodyn. 18 (1986) 107-130.
- [342] R.G. Rubio, J.A.R. Renuncio, M. Diaz-Pena, J. Solution Chem. 11 (1982) 823-830.
- [343] I. Mokbel, A. Blondel-Telouk, D. Vellut, J. Jose, Fluid Phase Equilib. 149 (1998) 287-308.
- [344] R.G. Rubio, J.A.R. Renuncio, M. Diaz-Pena, J. Chem. Thermodyn. 14 (1982) 983-989.
- [345] D.V.S. Jain, B.S. Lark, J. Chem. Thermodyn. 5 (1973) 455-457.
- [346] M. Diaz-Pena, J.A.R. Renuncio, R.G. Rubio, Thermochim. Acta 56 (1982) 199-208.
- [347] H. Katayama, I. Watanabe, J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 107-110.
- [348] S. Yerazunis, J.D. Plowright, F.M. Smola, AIChE J. 10 (1964) 660-665.
- [349] F.H. Garner, R.T.W. Hall, J. Inst. Pet. 41 (1955) 1-18.
- [350] A. Rose, E.T. Williams, Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 1528-1533.
- [351] H. Hipkin, H.S. Myers, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 2524-2528.
- [352] H.H. Steinhauser, R.R. White, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2912-2920.
- [353] R. Vilcu, Z. Cenuse, Rev. Roum. Chim. 17 (1972) 367-377.
- [354] C. Black, Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 211-218.
- [355] V. Mikhelson, H. Kirss, L.S. Kudryavtseva, O.G. Eizen, Fluid Phase Equilib. 1 (1977) 201-209.
- [356] Y. Liu, R. Xie, Z. Fan, J. Zan, Huagong Xuebao 6 (1983) 42-50.
- [357] Y.C. Chang, Ranliao Huaxue Xuebao 2 (1957) 1-14.
- [358] T. Watanabe, Ariaki Tech. Coll. 21 (1985) 59-65.
- [359] R.A. Mentzer, R.A. Greenkorn, K.C. Chao, J. Chem. Thermodyn. 14 (1982) 817-830.
- [360] B. Wisniewska, J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 897-901.
- [361] C. Diaz, J. Tojo, J. Chem. Thermodyn. 34 (2002) 1975-1984.
- [362] M. Diaz-Pena, A. Compostizo, A. Crespo-Colin, J. Chem. Thermodyn. 12 (1980) 259-263.
- [363] P.C. Proust, A.L. Ramirez, J. Yianatos, J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 329-331.
- [364] V.V. Hernandez, J.R. Gasca, E.R. Rodriguez, R.G. Acosta, Rev. Inst. Mex. Pet. 10 (1978) 62-69.
- [365] H.W. Prengle, G.F. Palm, Ind. Eng. Chem. 49 (1957) 1769-1774.
- [366] R.S. Ramalho, J. Delmas, J. Chem. Eng. Data 13 (1968) 161-164.
- [367] E. Gelus, S. Marple, M.E. Miller, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 1757-1761.
- [368] H. Gardeler, S. Horstmann, A. Tsuboi, S. Toba, J. Rarey, J. Gmehling, ELDATA Int. Electron. J. Phys. Chem. Data 4 (1998) 1-10.
- [369] L. Berg, D.O. Popovac, Chem. Eng. Progress 45 (1949) 683-691.
- [370] A.K. Deshpande, B.C.Y. Lu, Indian J. Technol. 1 (1963) 403-404.
- [371] J. Fischer, J. Mackowiak, V. Landau, U. Heinbuch, Chem. Tech. Heidelberg 13 (1984) 59-64.
- [372] S. Ashraf, D. Prasad, Phys. Chem. Liq. 37 (1999) 373-380.
- [373] H. Arm, F. Hugli, R. Signer, Helvetica Chimica Acta, 40 (1957) 1200-1205.
- [374] R.S. Martirosyan, V.V. Beregovykh, Z.A. Pluzhnikova, G.A. Kolyuchkina, S.V. L'vov, L.A. Serafimov, Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. 4 (1974) 122-125.
- [375] R. Wohland, D. Pape, FIZ Report (1975) 5201.
- [376] A. Hu, K. Liu, Z. Jin, Shiyu Huagong 19 (1990) 306-308.
- [377] J. Schmelzer, C. Wolf, Chem. Tech. Leipzig 30 (1978) 305-307.
- [378] O.Y. Sartakova, O.M. Krutko, M.S. Khristenko, L.A. Kormina, Zh. Prikl. Khim. 69 (1996) 1077-1080.
- [379] H. Kirss, M. Kuus, E. Siimer, L. Kudryavtseva, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 51 (2002) 215-224.

- [380] B. Willman, A.S. Teja, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 116-119.
- [381] Q. Zhang, S. Chen, *J. Fushun Petrol. Inst.* 15 (1995) 8-11.
- [382] C.H. Lee, G.D. Holder, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 320-323.
- [383] N.S. Badina, I.I. Sabylin, M.A. Kharisov, *Zh. Prikl. Khim.* 50 (1977) 2478-2480.
- [384] U. Messow, I. Engel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 258 (1977) 798-800.
- [385] K.W. Hutchenson, J.R. Roebers, M.C. Thies, *Fluid Phase Equilib.* 60 (1990) 309-317.
- [386] S. Le Roy, E. Behar, P. Ungerer, *Fluid Phase Equilib.* 135 (1997) 63-82.
- [387] C.P. Yang, M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 293-296.
- [388] H.H. Hamza, P.G. Mikolaj, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 777-779.
- [389] H.I. Paul, J. Krug, H. Knapp, *Thermochim. Acta* 108 (1986) 9-27.
- [390] J.H. Weber, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 134-136.
- [391] S. Malanowski, B. Swiatek, private communication.
- [392] J.B. Monton, F.J. Llopis, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 50-52.
- [393] J. Linek, V. Fried, J. Pick, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 1358-1365.
- [394] J. Fu, *Huaxue Gongcheng* 22 (1994) 57-62.
- [395] S. Malanowski, B. Swiatek, *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A* 22 (1994) 321.
- [396] F.J. Llopis, J.B. Monton, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 53-55.
- [397] T.E.V. Prasad, A.N. Raju, N. Sriram, D.H.L. Prasad, *Fluid Phase Equilib.* 227 (2005) 37-39.
- [398] I.S. Kukharenek, E.I. Stepanova, M.A. Kharisov, *Zh. Prikl. Khim.* 59 (1986) 716-717.
- [399] H. Kirss, E. Siimer, M. Kuus, L. Kudryavtseva, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 147-150.
- [400] S. Malanowski, in *Vapor-liquid Equilibria Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 7*, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1980 (pages 520-523).
- [401] Guo Nailing, J. Zheng, X. Zhang, J. Wang, *Huagong Xuebao* 4 (1983) 27-32.
- [402] S. Malanowski, in *Vapor-liquid Equilibria Data Collection, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b*, Published by DECHEMA, Editors: Dieter Behrens, Reiner Eckermann, 1980 (pages 405-408).
- [403] S. Haynes, M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 334-338.
- [404] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Chem. Eng. Data Ser.* 3 (1958) 240-245.
- [405] N.A. Darwish, K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 238-240.
- [406] E.P. Schoch, A.E. Hoffmann, F.D. Mayfield, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1351-1353.
- [407] E. Brunner, S. Maier, K. Windhaber, *Journal of physics E: Sci. Instrum.* 17 (1984) 44-48.
- [408] S.C. Hwang, Y.N. Lin, R. Kobayashi, S.W. Hopke, *Gas Processors Association, Technical Publication TP-5*, 1978.
- [409] R.J. Wilcock, R. Battino, E. Wilhelm, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 111-115.
- [410] D.B. Robinson, C.J. Chen, H.J. Ng, *Gas Processors Association, Research Report RR-58*, 1981.
- [411] P. Tobaly, P. Marteau, V. Ruffier-Merray, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1269-1273.
- [412] W.B. Kay, R.E. Albert, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 422-426.
- [413] J.H. Dymond, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1829-1831.
- [414] S. Laugier, D. Richon, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 469-472.
- [415] K.W. Miller, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2248-2249.
- [416] K. Noda, M. Sakai, M. Ishida, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 32-34.
- [417] H.S. Myers, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 1104-1108.
- [418] R.W. Hermsen, J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* 18 (1963) 485-494.
- [419] M.B. Ewing, K.N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 395-406.
- [420] D.W. Hissong, W.B. Kay, *Proc. Am. Pet. Inst. Div. Refin.* 48 (1968) 397-463.
- [421] M.B. Ewing, K.N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* 5 (1973) 659-664.
- [422] M.B. Ewing, B.J. Levien, K.N. Marsh, R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 689-695.
- [423] D.E.G. Jones, I.A. Weeks, G.C. Benson, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2481-2489.
- [424] H.S. Myers, *Petrol. Refiner* 36 (1957) 175-178.
- [425] T. Kimura, S. Takagi, *Netsu Sokutei* 5 (1978) 95-99.
- [426] C.G. Osborne, K.W. Morcom, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 235-240.
- [427] T. Nitta, T. Akimoto, A. Matsui, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (1983) 352-356.
- [428] R.C. Mitra, S.N. Bhattacharyya, *Indian J. Phys.* 45 (1971) 241-249.
- [429] G. Scatchard, S.E. Wood, J.M. Mochel, *J. Phys. Chem.* 43 (1939) 119-130.
- [430] A.G. Morachevskii, E.G. Komarova, *Vestn. Leningr. Univ.* 12 (1957) 118-126.
- [431] T. Boublik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 28 (1963) 1771-1779.
- [432] M. Diaz-Pena, D. Rodriguez-Cheda, *An. Quim.* 66 (1970) 721-735.
- [433] K. Aim, *Fluid Phase Equilib.* 2 (1978) 119-142.
- [434] M. Inoue, K. Azumi, N. Suzuki, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 14 (1975) 312-314.
- [435] G. Kortum, H.J. Freier, *Chem. Ing. Tech.* 26 (1954) 670-673.
- [436] S. Madhavan, P.S. Murti, *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966) 465-468.
- [437] A. Tasic, B. Djordjevic, D. Grozdanic, N. Afgan, D. Malic, *Chem. Eng. Sci.* 33 (1978) 189-197.
- [438] K.L. Young, R.A. Mentzer, R.A. Greenkorn, K.C. Chao, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 979-985.

- [439] L.M. Lozano, E.A. Montero, M.C. Martin, M.A. Villamanan, *Fluid Phase Equilib.* 110 (1995) 219-230.
- [440] A.G. Morachevskii, V.T. Zharov, *Zh. Prikl. Khim.* 36 (1963) 2771-2773.
- [441] A.R. Richards, E. Hargreaves, *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 805-808.
- [442] V. Nataraj, M.R. Rao, *Indian J. Technol.* 5 (1967) 212-215.
- [443] I. Nagata, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 461-466.
- [444] J.D. Thornton, F.H. Garner, *J. Appl. Chem.* 1 (1951) S61-S68.
- [445] L.C. Tao, Ph.D. Dissertation, The University of Wisconsin, 1952.
- [446] K.C. Chao, Ph.D. Dissertation, The University of Wisconsin, 1956.
- [447] K.C. Chao, O.A. Hougen, *Chem. Eng. Sci.* 7 (1958) 246-260.
- [448] A.V. Boldyrev, V.M. Komarov, B.K. Krichevstov, *Zh. Prikl. Khim.* 46 (1973) 2338-2339.
- [449] K. Kojima, M. Kato, H. Sunaga, G. Hashimoto, *Kagaku Kogaku* 32 (1968) 337-342.
- [450] T. Hiaki, K. Tochigi, K. Kojima, *Fluid Phase Equilib.* 26 (1986) 83-102.
- [451] H.G. Grimm, *Z. Phys. Chem.* 140 (1929) 321-341.
- [452] E.R. Brewster, M.L. McGlashan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 69 (1973) 2046-2053.
- [453] M.P. Susarev, N.S. Martynova, G.A. Efimova, *Zh. Prikl. Khim.* 50 (1977) 1823-1828.
- [454] J. Zielkiewicz, P. Oracz, S. Warycha, *Fluid Phase Equilib.* 58 (1990) 191-209.
- [455] J. Munoz-Embid, M.A. Gallardo, J. Fernandez, I. Velasco, S. Otin, *An. Quim.* 87 (1991) 867-872.
- [456] M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 23-27.
- [457] D.T. Dixon, F.A. Hewitt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 75 (1979) 1940-1949.
- [458] H.J. Bittrich, G. Zimmermann, E. Schaar, *Z. Phys. Chem.* 260 (1979) 1005-1008.
- [459] K. Tochigi, T. Hiaki, Report of the Research Institute of Science and Technology, Nihon University, 27 (1983) 23-32.
- [460] N. Van Nhu, G. Nowack, P. Svejda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1537-1543.
- [461] K. Kurihara, M. Uchiyama, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 149-154.
- [462] C. Lafuente, J. Pardo, J. Santate, F. Royo, J. Urieta, *Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis., Quim. Nat. Zaragoza* 47 (1992) 183-190.
- [463] C.R. Chamorro, J.J. Segovia, M.C. Martin, M.A. Villamanan, *Fluid Phase Equilib.* 191 (2001) 71-82.
- [464] P. Sabarathinam, A. Andiappan, *Indian Chem. Eng.* 23 (1981) 51-55.
- [465] J.J. Segovia, M.C. Martin, C.R. Chamorro, M.A. Villamanan, *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 163-172.
- [466] A. Barhala, D. Dragoescu, *Rev. Roum. Chim.* 46 (2001) 773-778.
- [467] J. Dojcansky, J. Surovy, *Chem. Pap.* 50 (1996) 258-261.
- [468] D.V.S. Jain, S.B. Saini, R.S. Sidhu, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 689-693.
- [469] N. Asmanova, M. Goral, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 159-161.
- [470] M. Diaz-Pena, A. Crespo-Colin, A. Compostizo, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 30-33.
- [471] R.C. Mitra, S.C. Guhaniyogi, S.N. Bhattacharyya, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 147-151.
- [472] H. Inomata, K. Tuchiya, K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.* 19 (1986) 386-391.
- [473] T. Katayama, E.K. Sung, E.N. Lightfoot, *AIChE J.* 11 (1965) 924-929.
- [474] V.T. Zharov, A.G. Morachevskii, L.G. Shapil, T.A. Buevitch, *Zh. Prikl. Khim.* 41 (1968) 2443-2450.
- [475] Z.Kh. Anisimova, E.G. Konakbaeva, M.I. Shakhparanov, *Teplofiz. Svoistva Veshchestv Mater.* (1973) 167-171.
- [476] J. Gaube, S. Hammer, A. Pfennig, *Fluid Phase Equilib.* 123 (1996) 245-257.
- [477] A. Delzenne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1961) 295-298.
- [478] F. Rivenq, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1969) 3034-3035.
- [479] J. Cholinski, M. Palczewska-Tulinska, A. Szafranska, D. Wyrzykowskastankiewicz, *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 173-181.
- [480] C. De Alfonso, A.A. Canovas, B. Llanas, M. Pintado, A.F. Saenz de la Torre, *An. Quim., Ser. A* 82 (1986) 320-330.
- [481] S.V. Korobkov, V.T. Zharov, N.S. Inozemtseva, *Zh. Prikl. Khim.* 53 (1980) 81-85.
- [482] R.J. Zemp, A.Z. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 313-316.
- [483] G. Chen, X. Yan, S. Han, Z. Ma, Q. Wang, *Huagong Xuebao (Chin. Ed.)* 45 (1994) 94-101.
- [484] T. Kaiser, C. Vossmerbaeumer, G. Schweiger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992) 976-980.
- [485] H. Yoshikawa, M. Kato, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 18 (1992) 723-728.
- [486] V.J. Cano, A.Z. Francesconi, *Lat. Am. Appl. Res.* 20 (1990) 65-68.
- [487] M.B. Ewing, K.N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 1087-1096.
- [488] J.B. Ott, K.N. Marsh, R.H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 1139-1148.
- [489] X. Zhang, Y. Zheng, W. Zhao, *Tianranqi Huagong* 22 (1997) 52-55.
- [490] M.L. Martin, J.C. Youings, *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 2133-2138.



- [491] D. Meixner, R.N. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979) 567-572.
- [492] J.L. Crutzen, R. Hasse, L. Sieg, Z. Naturforsch. 5a (1950) 600-604.
- [493] U. Onken, W. Arlt, Recommended Test Mixtures For Distillation Columns, Second Ed., Institution of Chemical Engineers, Rugby, 1990.
- [494] C.R. Chamorro, J.J. Segovia, M.C. Martin, M.A. Villamanan, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 1574-1579.
- [495] J.J. Segovia, M.C. Martin, C.R. Chamorro, M.A. Villamanan, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 1021-1026.
- [496] T. Komori, S. Ohe, Kagaku Kogaku Ronbunshu 16 (1990) 384-387.
- [497] A.D. Zorin, A.M. Kut'in, T.V. Kuznetsova, Zh. Fiz. Khim. 59 (1985) 3104-3106.
- [498] D.V.S. Jain, O.P. Yadav, J. Chem. Thermodyn. 5 (1973) 541-544.
- [499] C. Diaz, J. Tojo, J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 1154-1158.
- [500] D.V.S. Jain, O.P. Yadav, K.N. Kamra, Indian J. Chem. 9 (1971) 1262-1264.
- [501] H.T. French, R.H. Stokes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 81 (1985) 1459-1465.
- [502] D.V.S. Jain, O.P. Yadav, Indian J. Chem. 12 (1974) 718-720.
- [503] R. Battino, J. Phys. Chem. 70 (1966) 3408-3416.
- [504] D.V.S. Jain, O.P. Yadav, Indian J. Chem. 12 (1974) 721-723.
- [505] T.E. Mairs, F.L. Swinton, J. Chem. Thermodyn. 12 (1980) 575-580.
- [506] H. Segura, R. Reich, G. Galindo, J. Wisniak, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 600-605.
- [507] D.V.S. Jain, O.P. Yadav, Indian J. Chem. 9 (1971) 342-345.
- [508] C.C. Chen, M. Tang, Y.P. Chen, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 557-561.
- [509] D. Dragoescu, A. Barhala, R. Vilcu, ELDATA Int. Electron. J. Phys. Chem. Data 3 (1997) 85-87.
- [510] V.K. Rattan, B.P.S. Sethi, S. Singh, K.S.N. Raju, Indian Chem. Eng. 30 (1988) 28-34.
- [511] K. Noda, M. Ohashi, K. Ishida, J. Chem. Eng. Data 32 (1987) 136-137.
- [512] T. Boublik, G.C. Benson, Can. J. Chem. 50 (1972) 1978-1980.
- [513] J.D. Gomez-Ibanez, J.J.C. Shieh, E.M. Thorsteinson, J. Phys. Chem. 70 (1966) 1998-2002.
- [514] J.D. Gomez-Ibanez, J.J.C. Shieh, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1660-1666.
- [515] J.D. Gomez-Ibanez, F.T. Wang, J. Chem. Thermodyn. 3 (1971) 811-817.
- [516] M.P. Susarev, R.V. Lyzlova, Zh. Fiz. Khim. 36 (1962) 437-442.
- [517] R.M. Weatherford, M. Van Winkle, J. Chem. Eng. Data 15 (1970) 386-390.
- [518] J. Dojcansky, S. Bafncova, J. Surovy, Chem. Pap. 55 (2001) 71-74.
- [519] H.J. Gumpert, H. Koehler, W. Schiller, H.J. Bittrich, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg 15 (1973) 179-187.
- [520] T. Akimoto, T. Nitta, T. Katayama, J. Chem. Eng. Jpn. 17 (1984) 637-641.
- [521] V. Mathot, Bull. Soc. Chim. Belg. 59 (1950) 111-136.
- [522] M. Goral, P. Oracz, S. Warycha, Fluid Phase Equilib. 81 (1992) 261-272.
- [523] M. Goral, P. Oracz, S. Warycha, Fluid Phase Equilib. 152 (1998) 109-120.
- [524] M. Goral, P. Oracz, S. Warycha, Fluid Phase Equilib. 169 (2000) 85-99.
- [525] W.E. Ehrett, J.H. Weber, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 142-145.
- [526] M.B. Ewing, K.N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. 6 (1974) 35-41.
- [527] M.B. Ewing, K.N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. 6 (1974) 43-47.
- [528] M.B. Ewing, K.N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. 5 (1973) 651-657.
- [529] S. Loras, A. Aucejo, R. Munoz, Fluid Phase Equilib. 194-197 (2002) 957-968.
- [530] M.C. Thies, W.E. Daniel, M.A. Todd, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 134-136.
- [531] G. Schneider, Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.) 27 (1961) 171-184.
- [532] D. Quiggle, M.R. Fenske, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1829-1832.
- [533] S.R.M. Ellis, R.M. Contractor, Birmingham Univ. Chem. Eng. 15 (1964) 10-13.
- [534] S.R.M. Ellis, F.R. Broughton, L.J.S. Soares, Vapor-liquid equilibria data collection, in: Dieter Behrens, Reiner Eckermann (Eds.), Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, DECHEMA, 1980, p. 35.
- [535] B. Tyminski, A. Klepanska, Inz. Chem. 7 (1977) 193-205.
- [536] M. Diaz-Pena, A. Compostizo, A. Crespo-Colin, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 447-452.
- [537] M.C. Sanchez-Russinyol, A. Aucejo, S. Loras, J. Chem. Eng. Data 49 (2004) 1258-1262.
- [538] M. Teodorescu, A. Barhala, O. Landauer, ELDATA Int. Electron. J. Phys. Chem. Data 2 (1996) 169-174.
- [539] B. Blanco, S. Beltran, J.L. Cabezas, J. Coca, J. Chem. Eng. Data 39 (1994) 23-26.
- [540] H. Segura, R. Reich, G. Galindo, J. Wisniak, J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 912-917.
- [541] S. Malanowski, Vapor-liquid equilibria data collection, in: Dieter Behrens, Reiner Eckermann (Eds.), Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, DECHEMA, 1980, pp. 372-373.
- [542] S. Malanowski, Vapor-liquid equilibria data collection, in: Dieter Behrens, Reiner Eckermann (Eds.), Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, DECHEMA, 1980, pp. 374-375.
- [543] A. Gupta, F.R. Groves, E. McLaughlin, J. Chem. Eng. Data 37 (1992) 32-36.
- [544] C.H. Lee, D.M. Dempsey, R.S. Mohamed, G.D. Holder, J. Chem. Eng. Data 37 (1992) 183-186.

- [545] J.E. Coon, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, *Fluid Phase Equilib.* 44 (1989) 305-345.
- [546] A. Gupta, S. Gupta, F.R. Groves, E. McLaughlin, *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 305-326.
- [547] S. Malanowski, Vapor-liquid equilibria data collection, in: Dieter Behrens, Reiner Eckermann (Eds.), *Chemistry Data Series, Vol. I, Part 6b, DECHEMA*, 1980, pp. 376-379.
- [548] V.V. Devlikamov, L.V. Semenova, N.N. Repin, *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Neft Gaz* 25 (1982) 42-46.
- [549] G.M. Wilson, J.M. Peterson, Gas Processors Association, Research Report RR-12, 1975.
- [550] B. Bian, Y. Wang, J. Shi, E. Zhao, B.C.Y. Lu, *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 177-187.
- [551] B. Bian, Ph.D. Dissertation, University of Nanjing, 1992.
- [552] T. Toriumi, G. Kaminishi, *Kenkyu Hokoku - Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* 14 (1968) 67-79.
- [553] S.C. Hwang, H.M. Lin, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 493-497.
- [554] U.K. Im, F. Kurata, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 295-299.
- [555] H. Knapp, X. Yang, Z. Zhang, *Fluid Phase Equilib.* 54 (1990) 1-18.
- [556] G. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito, S. Maeda, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1 (1968) 109-116.
- [557] H.G. Donnelly, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 511-517.
- [558] F.A. Somait, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 301-305.
- [559] S.C. Mraw, S.C. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 135-139.
- [560] Y. Arai, G. Kaminishi, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.* 4 (1971) 113-122.
- [561] T.A. Al-Sahhaf, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22 (1983) 372-380.
- [562] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, J. Shi, *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 175-186.
- [563] L.A. Webster, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 759-764.
- [564] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, J. Shi, *Huagong Xuebao (Chin Ed.)* 43 (1992) 640-644.
- [565] A. Neumann, W. Walch, *Chem. Ing. Tech.* 40 (1968) 241-244.
- [566] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, P. Kolar, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 451-464.
- [567] G. Morrison, J.M. Kincaid, *AIChE J.* 30 (1984) 257-262.
- [568] F. Kurata, G.W. Swift, Gas Processors Association, Research Report RR-5, 1971
- [569] N.E. Khazanova, L.S. Lesnevskaya, A.V. Zakharova, *Khim. Prom.* (1966) 364-365.
- [570] K. Ohgaki, T. Katayama, *Fluid Phase Equilib.* 1 (1977) 27-32.
- [571] A. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 70 (1974) 1653-1660.
- [572] K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino, M. Hirata, *J. Chem. Eng. Jpn.* 7 (1974) 323-328.
- [573] S.E.M. Hamam, B.C.Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* 52 (1974) 283-286.
- [574] D.B. Robinson, H. Kalra, Gas Processors Association, Proceedings of 53rd Annual Convention (1974) 14-20.
- [575] R.J. Gugnoni, J.W. Eldridge, V.C. Okay, T.J. Lee, *AIChE J.* 20 (1974) 357-362.
- [576] T.S. Brown, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, *Fluid Phase Equilib.* 40 (1988) 169-184.
- [577] J.P. Kuenen, *Philos. Mag.* 44 (1897) 174-199.
- [578] A.R.H. Goodwin, M.R. Moldover, *J. Chem. Thermodyn.* 29 (1997) 1481-1494.
- [579] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999) 725-728.
- [580] W.W. Akers, R.E. Kelley, T.G. Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2535-2536.
- [581] J.C. Acosta, E. Hevia, S. Leipziger, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 304-309.
- [582] M. Yorizane, S. Yoshimura, H. Masuoka, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 14 (1972) 105-113.
- [583] B. Yucelen, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 926-931.
- [584] J.G. Roof, J.D. Baron, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 292-293.
- [585] G.I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahashi, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 83-99.
- [586] J.H. Kim, M.S. Kim, *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 13-19.
- [587] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2515-2520.
- [588] S.E.M. Hamam, B.C.Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 200-204.
- [589] V.G. Niesen, J.C. Rainwater, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 777-795.
- [590] F.H. Poettmann, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 847-853.
- [591] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 298-301.
- [592] L.A. Weber, *Cryogenics* 25 (1985) 338-342.
- [593] L.A. Weber, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 171-175.
- [594] A.D. Leu, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 444-447.
- [595] R.H. Olds, H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 475-482.
- [596] H. Kalra, T.R. Krishnan, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 222-225.
- [597] P.K. Behrens, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 52-56.
- [598] S.K. Shibata, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 291-298.
- [599] T.S. Brown, V.G. Niesen, E.D. Sloan, A.J. Kidnay, *Fluid Phase Equilib.* 53 (1989) 7-14.
- [600] V.G. Niesen, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 915-923.
- [601] M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 324-328.
- [602] J.J.C. Hsu, N. Nagarajan, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 485-491.

- [603] P. Traub, K. Stephan, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 751-758.
- [604] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *Can. J. Chem. Eng.* 49 (1971) 651-656.
- [605] R.H. Wang, Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, Texas, 1963.
- [606] K. Fischer, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1990.
- [607] K. Stead, J.M. Williams, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 265-275.
- [608] W.K. Tolley, Ph.D. Dissertation, Brigham Young University, Provo, 1990.
- [609] A.D. Leu, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 313-316.
- [610] N.N. Shah, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 278-283.
- [611] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 93-96.
- [612] A.D. Leu, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 447-450.
- [613] F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984) 944-951.
- [614] H. Cheng, private communication.
- [615] G.S. Gurdial, N.R. Foster, S.L.J. Yun, K.D. Tilly, *ACS Symp. Ser.* 514 (1993) 34-45.
- [616] K. Nagahama, K. Kato, S. Oba, M. Hirata, *Sekiyu Gakkaishi* 27 (1984) 506-511.
- [617] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 416-419.
- [618] H. Cheng, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 319-323.
- [619] E. Levitskaya, K. Pryannikov, *Zh. Teekh. Fiz.* 9 (1939) 1849-1853.
- [620] N. Xu, J. Yao, Y. Wang, J. Shi, B.C.Y. Lu, *Fluid Phase Equilib.* 69 (1991) 261-270.
- [621] K. Tochigi, K. Hasegawa, N. Asano, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 954-956.
- [622] T. Sako, I. Hayano, T. Sugeta, N. Nakazawa, T. Hakuta, M. Sato, H. Yoshitome, *Sekiyu Gakkaishi* 29 (1986) 228-233.
- [623] J. Chen, W. Wu, B. Han, L. Gao, T. Mu, Z. Liu, T. Jiang, J. Du, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1544-1548.
- [624] F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat, J.N. Jaubert, *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 157-168.
- [625] B. Wang, J. He, D. Sun, R. Zhang, B. Han, *Fluid Phase Equilib.* 239 (2005) 63-68.
- [626] K. Ohgaki, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 53-55.
- [627] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 53-55.
- [628] Z. Wagner, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) 109-123.
- [629] E.R. Shenderei, F.P. Ivanovskii, *Khim. Prom.* (1964) 506-508.
- [630] D. Chen, W. Chen, *Huaxue Gongcheng* 20 (1992) 66-69.
- [631] E.J. Choi, S.D. Yeo, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 714-716.
- [632] E. Nemat Lay, V. Taghikhani, C. Ghotbi, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2197-2200.
- [633] H. Kalra, H. Kubota, D.B. Robinson, H.J. Ng, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 317-321.
- [634] A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 349-358.
- [635] Y. He, Z. Luo, S. Ma, Y. Hu, *Huadong Ligong Daxue Xuebao* 20 (1994) 79-84.
- [636] H. Hiraoka, J.H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 213-214.
- [637] J.M. Prausnitz, P.R. Benson, *AIChE J.* 5 (1959) 161-164.
- [638] B. Han, H. Yan, R. Hu, *Themochim. Acta* 169 (1990) 217-221.
- [639] J. Yu, S. Wang, Y. Tian, *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 6-14.
- [640] M.A. Barrufet, J.F.S. Wirawan, G.A. Iglesias-Silva, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 1072-1075.
- [641] G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E.U. Franck, *Chem. Ing. Tech.* 39 (1967) 649-656.
- [642] Z. Yun, M. Shi, J. Shi, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 9 (1995) 396-399.
- [643] W.C. Stewart, R.F. Nielsen, *Bull. Earth Miner. Sci. Exp. Stn.* 62 (1953) 19-29.
- [644] M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray, P. Davidson, *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science, 1983.
- [645] R. Jimenez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1624-1628.
- [646] L.E. Camacho-Camacho, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martinez-Ramirez, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45-50.
- [647] N. Nagarajan, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 168-171.
- [648] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 508-513.
- [649] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 138-140.
- [650] B. Han, D.Y. Peng, C.T. Fu, G. Vilcsak, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 1164-1171.
- [651] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 26-29.
- [652] W.R. Adams, J.A. Zollweg, W.B. Streett, S.S.H. Rizvi, *AIChE J.* 34 (1988) 1387-1391.
- [653] S.J. Chen, R.E. Randelman, R.L. Seldomridge, M. Radosz, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 211-216.
- [654] K. Chylinski, J. Gregorowicz, *Fluid Phase Equilib.* 143 (1998) 163-172.
- [655] R. Eustaquio-Rincon, A. Trejo, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 231-239.

- [656] Y. Iwai, N. Hosotani, T. Morotomi, Y. Koga, Y. Arai, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 900-902.
- [657] A.A. Kulkarni, B.Y. Zarah, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 92-94.
- [658] S. Tsuji, S. Tanaka, T. Hiaki, R. Saito, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 87-92.
- [659] R.D. Shaver, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 43-66.
- [660] J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 256-258.
- [661] A.B. de Haan, Ph.D. Dissertation, The Delft University of Technology, 1991.
- [662] F. Ampueda Ramos, Ph.D. Dissertation, Claude Bernard Lyon 1 University, 1986.
- [663] A. Henni, S. Jaffer, A.E. Mather, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 554-557.
- [664] I. Nieuwoudt, M. du Rand, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 185-199.
- [665] R. Enick, G.D. Holder, B.I. Morsi, *Fluid Phase Equilib.* 22 (1985) 209-224.
- [666] D.J. Fall, K.D. Luks, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 276-279.
- [667] M. Kato, K. Aizawa, T. Kanahira, H. Tanaka, T. Muramatsu, T. Ozawa, B.C.Y. Lu, *Sekiyu Gakkaishi* 35 (1992) 318-323.
- [668] J. van der Steen, T.W. de Loos, J. de Swan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 353-367.
- [669] A. Danesh, A.C. Todd, J. Somerville, A. Dandekar, *Chem. Eng. Res. Des.* 68 (1990) 325-330.
- [670] K.A.M. Gasem, K.B. Dickson, P.B. Dulcamara, N. Nagarajan, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 191-195.
- [671] S. Laugier, D. Richon, H. Renon, *Fluid Phase Equilib.* 54 (1990) 19-34.
- [672] L.S. Wang, Z.X. Lang, T.M. Guo, *Fluid Phase Equilib.* 117 (1996) 364-372.
- [673] A. Scheidgen, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1994.
- [674] A. Scheidgen, Ph.D. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1997.
- [675] H. Tanaka, Y. Yamaki, M. Kato, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 386-388.
- [676] M.B. King, K. Kassim, T.R. Bott, J.R. Sheldon, R.S. Mahmud, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 812-820.
- [677] A.H. Meldrum, R.F. Nielsen, *Prod. Mon.* 16 (1955) 22-35.
- [678] T. Charoensombut-Amon, R.J. Martin, R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 89-104.
- [679] R. D'Souza, J.N. Patrick, A.S. Teja, *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 319-323.
- [680] G. Brunner, J. Teich, R. Dohrn, *Fluid Phase Equilib.* 100 (1994) 253-268.
- [681] A. Kordikowski, G.M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 149-162.
- [682] M. Spee, G.M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 263-274.
- [683] B.B. Breman, A.A.C.M. Beenackers, E.W.J. Rietjens, R.J.H. Stege, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 647-666.
- [684] H. Pöhler, Ph.D. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1994.
- [685] H. Kim, H.M. Lin, K.C. Chao, *AIChE Symp. Ser.* 81 (1985) 96-101.
- [686] K. Ohgaki, I. Tsukahara, T. Katayama, *Kagaku Kogaku Rombunshu* 10 (1984) 372-376.
- [687] S. Takishima, S. Hiraoka, Y. Suzuki, Y. Sato, H. Masuoka, *Proc. of 8th Int. Conf. on Prop. Phase Equil. Prod. & Proc. Des.*, (1998).
- [688] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 82-88.
- [689] M.M. Elbaccouch, V.I. Bondar, R.G. Carbonell, C.S. Grant, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1401-1406.
- [690] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 181-193.
- [691] K. Kato, K. Nagahama, M. Hirata, *Fluid Phase Equilib.* 7 (1981) 219-231.
- [692] G.X. Feng, A.E. Mather, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 412-413.
- [693] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 311-313.
- [694] B.J. Schwarz, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2360-2366.
- [695] C.H. Kim, P. Vimalchand, M.D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 299-311.
- [696] M.K. Gupta, Y.H. Li, B.J. Hulsey, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 55-57.
- [697] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *Fluid Phase Equilib.* 36 (1987) 107-119.
- [698] P.G. Bendale, R.M. Enick, *Fluid Phase Equilib.* 94 (1994) 227-253.
- [699] N. Nagarajan, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 369-371.
- [700] J. McRay Anderson, M.W. Barrick, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 172-175.
- [701] W.B. Kay, A. Kreglewski, *Fluid Phase Equilib.* 11 (1983) 251-265.
- [702] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 246-248.
- [703] W.O. Morris, M.D. Donohue, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 259-263.
- [704] J.H. Hong, R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 584-589.
- [705] D. Walther, B. Platzler, G. Maurer, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 387-399.
- [706] S.D. Fink, H.C. Hershey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 295-306.
- [707] U. Wäterling, D. Zheng, H. Knapp, *Chem. Eng. Process.* 29 (1991) 155-164.
- [708] H.J. Ng, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 325-327.
- [709] K.W. Cheng, M. Tang, Y.P. Chen, *Fluid Phase Equilib.* 181 (2001) 1-16.
- [710] L.B. Chen, X.G. Fang, *J. Nat. Gas Chem.* 3 (1994) 255-266.

- [711] E.R. Shenderei, Ya.D. Zelvenskii, F.P. Ivanovskii, *Khim. Prom.* (1960) 18-22.
- [712] H. Zhang, Z. Liu, B. Han, *J. Supercrit. Fluids* 18 (2000) 185-192.
- [713] C.J. Chang, *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 235-242.
- [714] A.L. Muhlbauer, J.D. Raal, *Fluid Phase Equilib.* 64 (1991) 213-236.
- [715] H. Schlichting, R. Langhorst, H. Knapp, *Fluid Phase Equilib.* 84 (1993) 143-163.
- [716] S. Yao, H. Chen, Z. Zhu, *Ranliao Huaxue Xuebao* 13 (1985) 297-304.
- [717] S.D. Park, C.H. Kim, C.S. Choi, *Hwahak Konghak* 28 (1990) 438-443.
- [718] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 60-65.
- [719] J. Wu, Q. Pan, G.L. Rempel, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 976-979.
- [720] C.J. Chang, C.Y. Chen, H.C. Lin, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 850-855.
- [721] J. Zhang, L. Gao, X. Zhang, B. Zong, T. Jiang, B. Han, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1818-1822.
- [722] R.S. Mohamed, G.D. Holder, *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 295-317.
- [723] A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.* 97 (1994) 167-189.
- [724] C.S. Tan, S.J. Yarn, J.H. Hsu, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 23-25.
- [725] J.H. Vera, H. Orbey, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 269-272.
- [726] M.C. Thies, M.E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 438-440.
- [727] H. Renon, S. Laugier, J. Schwartzentruber, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 285-298.
- [728] A. Bamberger, G. Maurer, *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 115-127.
- [729] R.N. Occhiogrosso, J.T. Igel, M.A. McHugh, *Fluid Phase Equilib.* 26 (1986) 165-179.
- [730] D.B. Robinson, S.S. Huang, *Gas Processors Association, Research Report RR-43*, 1980.
- [731] M. Yanagiuchi, T. Ueda, K. Matsubara, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *J. Supercrit. Fluids* 4 (1991) 145-151.
- [732] D.S. Jan, F.N. Tsai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1965-1970.
- [733] S. Mitra, J.W. Chen, D.S. Viswanath, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 35-37.
- [734] M.W. Barrick, J. McRay Anderson, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 372-374.
- [735] P.L. Cheong, D. Zhang, K. Ohgaki, B.C.Y. Lu, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 555-562.
- [736] S.P. Hong, K.D. Luks, *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 133-144.
- [737] Yu.V. Tsekhanskaya, M.B. Iomtev, E.V. Mushkina, *Zh. Fiz. Khim.* 38 (1964) 2166-2171.
- [738] G.L. White, C.T. Lira, *Fluid Phase Equilib.* 78 (1992) 269-284.
- [739] S.T. Chung, K.S. Shing, *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 321-341.
- [740] M. McHugh, M.E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 326-329.
- [741] H.B. Wang, T. Wang, Z.Y. Shen, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 15 (2001) 472-475.
- [742] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, Y. Yamini, *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001) 163-169.
- [743] H. Chang, D.G. Morrell, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 74-78.
- [744] E. Reverchon, P. Russo, A. Stassi, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 458-460.
- [745] J.M. Dobbs, J.M. Wong, K.P. Johnston, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 303-308.
- [746] G.T. Liu, K. Nagahama, *J. Supercrit. Fluids* 9 (1996) 152-160.
- [747] A. Stassi, R. Bettini, A. Gazzaniga, F. Giordano, A. Schiraldi, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 161-165.
- [748] Q. Ren, B. Su, M. Huang, P. Wu, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 464-466.
- [749] A. Kalaga, M. Trebble, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 1063-1066.
- [750] G. Madras, C. Erkey, A. Akgerman, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 422-423.
- [751] Y. Iwai, H. Yamamoto, M. Sohda, Y. Tanaka, T. Shimizu, Y. Arai, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 49 (1989) 175-184.
- [752] J.W. Chen, F.N. Tsai, *Fluid Phase Equilib.* 107 (1995) 189-200.
- [753] Y. Iwai, T. Fukuda, Y. Koga, Y. Arai, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 430-432.
- [754] M.R. Fat'hi, Y. Yamini, H. Sharghi, M. Shamsipur, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 400-402.
- [755] Y. Yamini, M.R. Fat'hi, N. Alizadeh, M. Shamsipur, *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 299-305.
- [756] M. Sauceau, J. Fages, J.J. Letourneau, D. Richon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4609-4614.
- [757] A. Hourri, J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 2732-2737.
- [758] J. Garcia-Gonzales, M.J. Molina, F. Rodriguez, F. Mirada, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 918-921.
- [759] Q. Ren, B. Su, M. Huang, P. Wu, *Huaxue Gongcheng* 29 (2001) 52-54.
- [760] A. Diefenbacher, M. Türk, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 175-184.
- [761] B.C.Y. Lu, D. Zhang, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1065-1074.
- [762] R.A. Harris, M. Wilken, K. Fischer, T.M. Letcher, J.D. Raal, D. Ramjugernath, *Fluid Phase Equilib.* 260 (2007) 60-64.
- [763] D.L. Tiffin, A.L. DeVera, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 45-47.
- [764] H.M. Sebastian, G.D. Nageshwar, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 145-147.
- [765] C.H. Kim, A.B. Clark, P. Vimalchand, M.D. Donohue, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 391-395.
- [766] R.J. Lee, K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 43 (1988) 329-340.

- [767] C.J. Gregg, M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 211-223.
- [768] L.E. Gutierrez, K.D. Luks, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 679-682.
- [769] A.A. Kulkarni, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 349-354.
- [770] D. Zhang, L. Wang, W. Sheng, B.C.Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1352-1356.
- [771] R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 257-259.
- [772] D. Zudkevitch, N.J. Weinstein, T.E. Daubert, *Proc. NPL Conf.* (1978) 87-102.
- [773] J.S. Yau, F.N. Tsai, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 295-297.
- [774] G.G. Haselden, P. Snowden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 58 (1962) 1515-1528.
- [775] C.J. Eckert, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 26-28.
- [776] P. Marathe, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 192-197.
- [777] N.N. Shah, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 188-192.
- [778] I.R. Krichevskii, G.A. Sorina, *Zh. Fiz. Khim.* 34 (1960) 1420-1424.
- [779] S.K. Shibata, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 419-424.
- [780] T.A. Al-Sahhaf, R.S. Al-Ameeri, S.E.M. Hamam, *Fluid Phase Equilib.* 53 (1989) 31-37.
- [781] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4713-4717.
- [782] N. Zhang, X. Zheng, *Nat. Gas Chem. Ind.* 22 (1997) 54-57.
- [783] Y. Feng, W. Hu, Y. Hou, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 6 (1992) 19-24.
- [784] Kh. Nasrifar, M.M. Mooijer-van den Heuvel, C.J. Peters, Sh. Ayatollahi, M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 1-14.
- [785] H.J. Ng, D.B. Robinson, *Fluid Phase Equilib.* 2 (1979) 283-292.
- [786] H. Zhang, B. Han, Z. Hou, Z. Liu, *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 131-138.
- [787] H.M. Sebastian, G.D. Nageshwar, H.M. Lin, K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 4 (1980) 257-260.
- [788] D. Walther, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 247-249.
- [789] H.S. Byun, C.H. Kim, C. Kwak, *Hwahak Konghak* 31 (1993) 94-98.
- [790] H.S. Byun, C.H. Kim, C. Kwak, *Hwahak Konghak* 30 (1992) 387-392.
- [791] M. Mukhopadhyay, S.K. De, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 909-913.
- [792] J.R. DiAndreth, J.M. Ritter, M.E. Paulaitis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 337-343.
- [793] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 225-232.
- [794] R.H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, C. Zhu, *SIAM J. Sci. Comput.* 16 (1995) 1190-1208.
- [795] C. Zhu, R.H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, Technical Report, NAM-11, EECS Department, Northwestern University, 1994.
- [796] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, second ed., John Wiley & Sons, May 2000.
- [797] C.P. Hicks, C.L. Young, *Chem. Rev.* 75 (1975) 119-175.
- [798] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 823-835.
- [799] A.D. Leu, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 315-319.
- [800] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6905-6913.
- [801] J. Li, Z. Qin, G. Wang, M. Dong, J. Wang, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1736-1740.
- [802] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 2529-2550.
- [803] C. Le Thi, S. Tamouza, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. de Hemptinne, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6803-6810.
- [804] S.K. Stamataki, K.G. Magoulas, C.J. Boukouvalas, D.P. Tassios, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 53 (1998) 59-69.
- [805] S.K. Stamataki, D.P. Tassios, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 53 (1998) 367-377.
- [806] E. Flöter, T.W. De Loos, J. De Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 127 (1997) 129-146.
- [807] C.J. Boukouvalas, N. Spiliotis, P. Coustikos, N. Tzouvaras, D.P. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 92 (1994) 75-106.
- [808] C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, J. De Swaan Arons, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 395-405.
- [809] E.D. Nikitin, A.P. Popov, *Fluid Phase Equilib.* 237 (2005) 16-20.
- [810] P.C. Joyce, M.C. Thies, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 321-323.
- [811] V.V. De Leeuw, W. Poot, T.W. De Loos, J. De Swaan Arons, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 143-146.
- [812] R.M. Lansangan, A. Jangkamolkulchai, K.D. Luks, *Fluid Phase Equilib.* 36 (1987) 49-66.
- [813] H. Kim, H.M. Lin, K.C. Chao, *AIChE Symp. Ser.* 81 (1985) 86-89.
- [814] C.J. Peters, J.L. De Roo, J. De Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 109 (1995) 99-111.
- [815] A. Shariati, C.J. Peters, M. Moshfeghian, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 280-282.
- [816] A. Shariati, C.J. Peters, M. Moshfeghian, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 785-788.
- [817] A. Shariati, C.J. Peters, M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilib.* 154 (1999) 165-179.
- [818] L. Sun, H. Zhao, C. McCabe, *AIChE J.* 53 (2007) 720-731.
- [819] J.S. Parikh, R.F. Bukacek, L. Graham, S. Leipziger, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 301-303.
- [820] W.M. Haynes, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 603-612.
- [821] P.C. Davis, A.F. Bertuzzi, T.L. Gore, F. Kurata, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 201 (1954) 37-43.

- [822] F. Gozalpour, A. Danesh, A.C. Todd, D.H. Tehrani, B. Tohidi, *Fluid Phase Equilib.* 206 (2003) 95-104.
- [823] M.R. Jensen, P. Ungerer, B. De Weert, E. Behar, *Fluid Phase Equilib.* 208 (2003) 247-260.
- [824] J.L. Daridon, P. Xans, F. Montel, *Fluid Phase Equilib.* 117 (1996) 241-248.
- [825] Base de données DIPPR (Design Institute for Physical Property Data).
- [826] C.J. Boukouvalas, K.G. Magoulas, S.K. Stamataki, D.P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5454-5460.
- [827] E. Voutsas, V. Louli, C. Boukouvalas, K. Magoulas, D. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 241 (2006) 216-228.
- [828] A. Danesh, D.H. Xu, A.C. Todd, *Fluid Phase Equilib.* 63 (1991) 259-278.
- [829] E.A. Turek, R.S. Metcalfe, L. Yarborough, R.L. Robinson, *Soc. Pet. Eng. J.* 24 (1984) 308-324.
- [830] D. Qiu, J. Fu, J. Cai, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 191-196.
- [831] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *AIChE J.* 23 (1977) 137-144.
- [832] M.F. Alfradique, M. Castier, *Fluid Phase Equilib.* 257 (2007) 78-101.
- [833] P. Kolar, K. Kojima, *Fluid Phase Equilib.* 118 (1996) 175-200.
- [834] R. Dohrn, G. Brunner, *Fluid Phase Equilib.* 106 (1995) 213-282.
- [835] M. Christov, R. Dohrn, *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 153-218.
- [836] S. Vitu, J.N. Jaubert, J. Pauly, J.L. Daridon, D. Barth, *J. Supercrit. Fluids* (2007) doi:10.1016/j.supflu.2007.10.003.
- [837] S. Vitu, J.N. Jaubert, J. Pauly, J.L. Daridon, D. Barth, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1851-1855.

## ANNEXE 1 : exemple de calcul de $k_{ij}$

Annexe du chapitre II.B.

Calculer un coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) par la méthode PPR78 est une opération relativement simple. Prenons l'exemple du système binaire heptane (1) – cyclooctane (2). Calculons  $k_{12}$  à la température  $T = 353,15$  K. On peut diviser l'opérations en cinq tâches :

- Tâche N°1 : Décomposition des molécules en groupes élémentaires.

Le constituant 1 (heptane) est constitué de 2 groupes 1 ( $\text{CH}_3$ ), 5 groupes 2 ( $\text{CH}_2$ ) et 0 groupe 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12. Le nombre total de groupes présents dans la molécule 1 est donc  $N_{g1} = 2 + 5 = 7$ .

Le constituant 2 (cyclooctane) est constitué de 8 groupes 10 ( $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ ), et 0 groupe 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 et 12. Le nombre totale de groupes présents dans la molécule 2 est donc  $N_{g2} = 8$ .

- Tâche N°2 : Calcul des paramètres  $\alpha$ .

La fraction de la molécule 1 occupée par le groupe 1 ( $\text{CH}_3$ ) est  $\alpha_{11} = \frac{2}{N_{g1}} = \frac{2}{7}$ .

La fraction de la molécule 1 occupée par le groupe 2 ( $\text{CH}_2$ ) est  $\alpha_{12} = \frac{5}{N_{g1}} = \frac{5}{7}$ .

La molécule 1 ne contient aucun autre groupe donc :

$$\alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = \alpha_{16} = \alpha_{17} = \alpha_{18} = \alpha_{19} = \alpha_{1,10} = \alpha_{1,11} = \alpha_{1,12} = 0$$

La molécule 2 étant uniquement constituée de groupes 10 ( $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ ), on a  $\alpha_{2,10} = 1$  et

$$\alpha_{21} = \alpha_{22} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{25} = \alpha_{26} = \alpha_{27} = \alpha_{28} = \alpha_{29} = \alpha_{2,11} = \alpha_{2,12} = 0$$

- Tâche N°3 : Calcul de la double somme de l'expression II-5.

On a  $i = 1$  et  $j = 2$ . Le nombre total de groupes définis par notre méthode étant de douze, on a  $N_g = 12$  et la double somme de l'expression II-5 peut s'écrire de la façon suivante :

$$DS = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{12} \sum_{l=1}^{12} (\alpha_{1k} - \alpha_{2k})(\alpha_{1l} - \alpha_{2l}) A_{kl} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{kl}-1}{A_{kl}} \right)}$$

On peut développer cette expression en tenant compte du fait que :

$$\alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{15} = \alpha_{16} = \alpha_{17} = \alpha_{18} = \alpha_{19} = \alpha_{1,10} = \alpha_{1,11} = \alpha_{1,12} = 0 \text{ et}$$

$$\alpha_{21} = \alpha_{22} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{25} = \alpha_{26} = \alpha_{27} = \alpha_{28} = \alpha_{29} = \alpha_{2,11} = \alpha_{2,12} = 0$$

On obtient ainsi, pour la double somme, l'expression suivante :



$$\begin{aligned}
DS = & -\frac{1}{2} \left[ (\alpha_{11} - \alpha_{21})(\alpha_{12} - \alpha_{22}) A_{12} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{12}-1}{A_{12}} \right)} \right. \\
& + (\alpha_{11} - \alpha_{21})(\alpha_{1,10} - \alpha_{2,10}) A_{1-10} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{1-10}-1}{A_{1-10}} \right)} \\
& + (\alpha_{12} - \alpha_{22})(\alpha_{11} - \alpha_{21}) A_{21} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{21}-1}{A_{21}} \right)} \\
& + (\alpha_{12} - \alpha_{22})(\alpha_{1,10} - \alpha_{2,10}) A_{2-10} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{2-10}-1}{A_{2-10}} \right)} \\
& + (\alpha_{1,10} - \alpha_{2,10})(\alpha_{11} - \alpha_{21}) A_{10-1} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{10-1}-1}{A_{10-1}} \right)} \\
& \left. + (\alpha_{1,10} - \alpha_{2,10})(\alpha_{12} - \alpha_{22}) A_{10-2} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{10-2}-1}{A_{10-2}} \right)} \right]
\end{aligned}$$

Or, on sait que, d'une part,  $A_{kl} = A_{lk}$  et  $B_{kl} = B_{lk}$  et d'autre part que les paramètres  $\alpha$  prennent les valeurs suivantes  $\alpha_{11} = 2/7$ ,  $\alpha_{12} = 5/7$  et  $\alpha_{2,10} = 1$ , tous les autres étant nuls. Après regroupement, l'expression de la double somme se réduit donc à

$$\begin{aligned}
DS = & -\frac{1}{2} \left[ \frac{20}{49} A_{12} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{12}-1}{A_{12}} \right)} - \frac{4}{7} A_{1-10} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{1-10}-1}{A_{1-10}} \right)} \right. \\
& \left. - \frac{10}{7} A_{2-10} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{2-10}-1}{A_{2-10}} \right)} \right]
\end{aligned}$$

Connaissant la température du mélange ( $T = 353,15$  K) et les valeurs numériques des paramètres  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  du modèle PPR78, on peut terminer le calcul de la double somme.

$$\text{Avec } \begin{array}{|l} A_{12} = 74,81 \times 10^6 \text{ Pa} \\ B_{12} = 165,7 \times 10^6 \text{ Pa} \end{array} \begin{array}{|l} A_{1-10} = 40,38 \times 10^6 \text{ Pa} \\ B_{1-10} = 95,90 \times 10^6 \text{ Pa} \end{array} \begin{array}{|l} A_{2-10} = 12,78 \times 10^6 \text{ Pa} \\ B_{2-10} = 28,37 \times 10^6 \text{ Pa} \end{array}$$

$$\text{On obtient } DS = 4,1376 \times 10^6 \text{ Pa}$$

- Tâche N°4 : Il s'agit maintenant de calculer les valeurs de  $a_i$  et  $b_i$  (avec  $i = 1, 2$ ).

Pour cela, il suffit de connaître les propriétés critiques et le facteur acentrique de chacun des constituants du mélange.

$$\text{heptane (1)} : \begin{array}{|l} T_{c,1} = 540,20 \text{ K} \\ P_{c,1} = 27,40 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \omega_1 = 0,350 \end{array} ; \quad \text{cyclooctane (2)} : \begin{array}{|l} T_{c,2} = 647,20 \text{ K} \\ P_{c,2} = 35,70 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \omega_2 = 0,254 \end{array}$$

En utilisant les expressions II-3 à une température de 353,15 K, on obtient :

$$\left| \begin{array}{l} a_1 = 4,5984 \text{ N.m}^4 \cdot \text{mol}^{-2} \\ a_2 = 5,3024 \text{ N.m}^4 \cdot \text{mol}^{-2} \end{array} \right. \text{ et } \left| \begin{array}{l} b_1 = 1,2753 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ b_2 = 1,1726 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right.$$

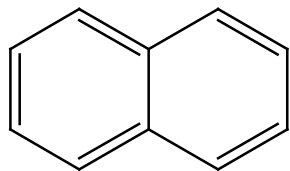
- Tâche N5 : Il reste maintenant à calculer  $k_{12}$ .  
Pour cela, il suffit d'utiliser l'expression II-5.

$$k_{12} = k_{\text{heptane/cyclooctane}}(353,15 \text{ K}) = 0,0058$$

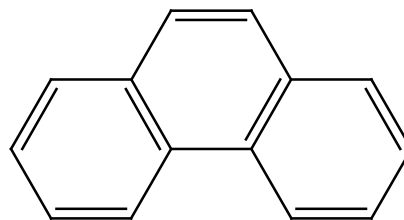
## ANNEXE 2 : formule développée de certains corps purs

Annexe du chapitre II.C.

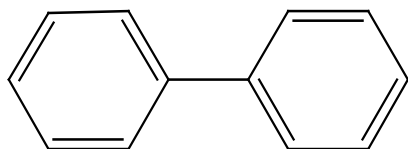
Naphtalène :



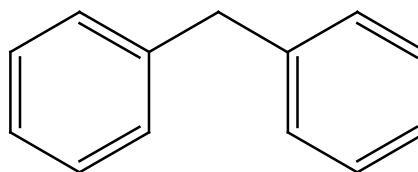
Phénanthrène :



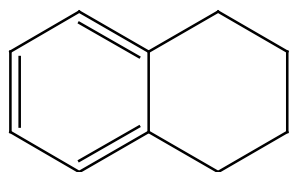
Biphényle :



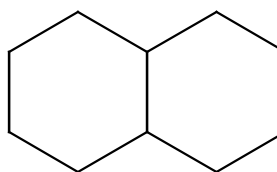
Diphénylméthane :



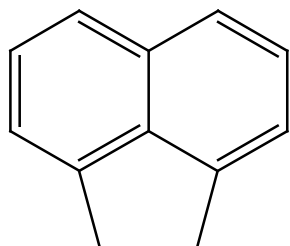
Tétraline :



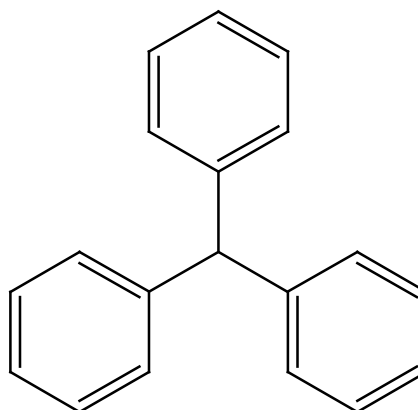
Décaline (cis ou trans) :



Acénaphtène :



Triphénylméthane :



## ANNEXE 3 : base de données, liste des systèmes binaires

Annexe du chapitre II.C.

- Liste des 92 systèmes binaires constitués de deux alcanes

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	x <sub>1</sub> (composition de la phase liquide)	y <sub>1</sub> (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
1-2	90,69-283,15	0,04-66,57	0,0060-0,9956	0,0279-1,0000	336	312	0	[53-63]
1-3	114,10-360,93	0,42-101,63	0,0049-0,9990	0,0276-1,0000	325	322	11	[59,64-67]
1-4	144,26-410,93	1,38-132,59	0,0029-0,9829	0,1110-0,9999	370	370	21	[68-72]
1-2m3	110,00-377,59	0,78-117,88	0,0020-0,9810	0,0300-0,9980	136	123	12	[73-75]
1-5	176,21-460,93	1,38-171,33	0,0004-0,9715	0,0070-0,9999	662	651	40	[76-82]
1-22m3	298,15-410,93	12,13-150,99	0,0510-0,8287	0,2800-0,9554	32	32	0	[76,83]
1-2m4	344,26-449,82	27,58-151,07	0,0040-0,6330	0,0340-0,8850	50	50	0	[76,84]
1-6	182,46-423,15	1,37-201,50	0,0094-0,8191	0,4420-1,0000	300	233	1	[85-89]
1-3m5	298,15-373,15	5,07-30,40	0,0089-0,1440	0,7292-0,9787	24	20	0	[90]
1-7	183,15-510,93	6,89-248,83	0,0132-0,8940	0,2060-0,9997	290	137	8	[80,91-94]
1-8	223,15-423,15	10,13-279,49	0,0330-0,8200	0,7870-0,9990	90	90	2	[95,96]
1-224m5	295,00-295,00	69,90-173,30	0,3415-0,6448	-	4	0	0	[97]
1-9	223,15-423,15	10,05-323,22	0,0329-0,8850	0,8600-1,0000	158	39	4	[94,98,99]
1-225m6	298,15-373,15	69,51-91,40	-	0,9834-0,9987	0	9	0	[100]
1-10	244,26-583,05	1,38-365,45	0,0016-0,8586	0,1828-0,9999	402	230	0	[89,101-105]
1-12	255,28-374,05	13,30-494,50	0,0615-0,8721	0,9135-0,9966	95	7	0	[89,106,107]
1-14	320,64-432,67	27,00-489,20	0,1050-0,8170	-	94	0	0	[108]
1-16	290,00-703,55	20,29-703,46	0,0697-0,9270	0,3097-0,9972	118	41	0	[109-111]
1-20	323,20-573,15	9,50-106,90	0,0427-0,3500	0,9595-0,9993	35	10	0	[112,113]
2-3	127,59-363,16	0,00-51,71	0,0006-0,9986	0,0045-0,9986	414	414	7	[56,59,114-119]
2-4	235,37-419,26	1,61-56,55	0,0200-0,9957	0,1000-0,9970	341	374	0	[114,119-123]
2-2m3	203,15-401,70	0,05-54,50	0,0211-0,9600	0,0431-0,9788	72	63	18	[63,124-126]
2-5	277,59-444,26	2,45-68,26	0,0048-0,9778	0,0385-0,9960	103	64	5	[127,128]
2-6	298,15-449,82	1,72-79,01	0,0150-0,9200	0,0900-0,9886	91	43	3	[129-131]
2-7	234,80-539,82	3,45-88,18	0,0030-0,9800	0,0030-0,9950	264	293	5	[132-134]
2-8	273,15-373,15	4,05-68,00	0,0470-0,9840	0,8987-0,9990	78	76	0	[135,136]
2-224m5	287,16-346,65	1,01-66,79	0,0260-0,8420	0,9260-0,9710	12	8	0	[137,138]
2-10	277,59-510,93	3,45-118,24	0,0170-0,9950	0,3347-0,9999	187	99	7	[139-141]
2-11	298,15-318,15	11,97-54,27	0,2782-0,9690	-	19	0	0	[142]
2-12	273,15-373,20	3,60-62,82	0,0500-0,9800	-	155	0	0	[143-146]
2-20	280,00-572,85	2,33-167,60	0,0731-0,9901	0,9499-0,9988	172	8	0	[112,147,148]
3-4	260,00-419,65	0,76-42,92	0,0630-0,9410	0,1000-0,9830	166	170	0	[119,149,150]
3-2m3	266,54-366,48	1,32-38,20	0,0039-0,9919	0,0065-0,9966	47	47	0	[151]
3-5	321,35-461,85	3,34-44,82	0,0040-0,9820	0,0120-0,9960	238	241	0	[149,152,153]
3-2m4	273,15-453,15	0,51-45,80	0,0350-0,9830	0,0570-0,9845	83	83	6	[154]
3-6	273,15-492,75	0,54-49,50	0,1000-0,9176	0,1000-0,9176	129	90	0	[155,156]
3-22m4	348,15-479,10	2,29-47,01	0,1527-0,9194	0,1527-0,9194	58	98	0	[157]
3-23m4	348,15-489,23	2,00-48,57	0,1516-0,9153	0,1516-0,9153	58	72	0	[157]
3-2m5	348,15-488,06	1,84-48,21	0,1497-0,9190	0,1497-0,9190	62	99	0	[157]
3-3m5	348,15-494,95	1,47-49,37	0,1451-0,8850	0,1451-0,8850	56	82	0	[157]
3-7	338,35-531,85	20,68-51,71	0,1000-0,9090	0,1000-0,9090	78	73	0	[156]
3-8	329,15-559,25	6,89-57,92	0,1000-0,9589	0,1000-0,9589	145	128	0	[158,159]
3-9	376,75-377,15	9,38-34,68	0,2936-0,8543	0,9739-0,9904	5	5	0	[160]
3-10	277,59-510,93	1,72-70,88	0,0190-0,9870	0,3382-0,9999	103	56	3	[160,161]
3-16	273,15-313,15	0,56-12,72	0,0720-0,9370	-	38	0	0	[155]
3-20	279,29-358,56	4,03-32,47	0,2540-0,9497	-	166	0	0	[162]
4-2m3	273,15-373,15	1,07-19,61	0,0370-0,9500	0,0310-0,9380	75	48	0	[163-165]
4-5	298,15-464,45	0,73-37,23	0,0176-0,9000	0,1000-0,9000	113	86	0	[166,167]
4-6	253,15-501,95	0,05-38,61	0,0820-0,9215	0,1000-0,9680	279	199	2	[164,167-169]
4-7	329,09-539,71	2,76-40,68	0,0110-0,9410	0,1000-0,9900	203	218	0	[170]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
4-8	339,45-561,65	6,89-43,09	0,1000-0,9461	0,1000-0,9461	109	88	0	[159]
4-10	310,93-510,93	1,72-49,23	0,0324-0,9751	0,3444-0,9999	61	61	3	[171]
4-14	402,03-453,95	4,00-44,03	0,2027-0,9074	-	59	0	0	[108]
5-22m3	253,15-293,15	0,12-1,34	0,1333-0,8649	-	49	0	0	[168]
5-6	298,15-337,35	0,25-1,00	0,0638-0,9458	0,1880-0,9947	50	42	0	[172-174]
5-7	403,71-526,45	10,13-30,61	0,1000-0,9000	0,1700-0,9610	42	42	1	[175,176]
5-8	291,52-433,63	0,06-15,20	0,0220-0,9500	0,2247-0,9993	94	94	0	[174,177]
5-10	317,70-333,70	0,48-1,46	0,2283-0,6824	0,9591-0,9990	16	16	0	[174]
2m4-6	306,89-335,25	1,01-1,01	0,0956-0,7667	0,2522-0,9296	32	32	0	[178]
6-22m4	298,15-298,15	0,23-0,40	0,1051-0,8825	-	9	0	0	[172]
6-23m4	298,15-298,15	0,21-0,30	0,0979-0,9009	0,0655-0,8559	9	9	0	[172]
6-2m5	283,15-313,15	0,11-0,50	0,0987-0,9129	0,0750-0,8412	53	44	0	[172,179]
6-3m5	283,15-313,15	0,11-0,45	0,0785-0,9169	0,0656-0,8977	57	33	0	[172,179]
6-7	288,35-369,45	0,10-1,01	0,0383-0,9243	0,0852-0,9637	114	32	0	[180-185]
6-24m5	283,15-313,15	0,07-0,36	0,1279-0,9100	0,1836-0,9368	52	52	0	[179]
6-8	288,35-388,35	0,04-1,01	0,0500-0,9500	0,2620-0,9940	75	21	0	[183,186,187]
6-10	308,15-417,95	0,03-1,01	0,0846-0,9028	-	19	0	0	[188,189]
6-11	308,15-308,15	0,02-0,28	0,0792-0,9029	-	12	0	0	[190]
6-12	308,15-308,15	0,02-0,28	0,0751-0,9055	-	12	0	0	[191]
6-16	293,15-333,15	0,00-0,62	0,0282-0,8940	-	78	0	0	[187,192,193]
22m4-16	293,15-293,15	0,07-0,29	0,2100-0,8490	-	10	0	0	[194]
23m4-16	293,15-293,15	0,09-0,22	0,3570-0,8650	-	7	0	0	[194]
2m5-7	318,15-328,15	0,18-0,82	0,0564-0,9543	0,1808-0,9871	42	42	0	[195]
2m5-2m6	493,80-521,60	19,80-30,00	0,1207-0,9080	0,1207-0,9080	23	23	0	[196]
2m5-8	283,15-328,15	0,02-0,82	0,0346-0,9633	0,4056-0,9957	71	64	0	[195,197]
2m5-2m7	498,80-548,40	20,60-30,60	0,1375-0,9206	0,1375-0,9206	18	18	0	[196]
2m5-2m8	501,30-576,30	20,20-30,80	0,1384-0,9272	0,1384-0,9272	22	22	0	[196]
2m5-16	293,15-293,15	0,08-0,19	0,3610-0,8390	-	8	0	0	[194]
3m5-7	308,15-328,15	0,11-0,74	0,0445-0,9499	0,1284-0,9853	63	55	0	[198]
3m5-8	283,15-333,15	0,02-0,88	0,0335-0,9649	0,5646-0,9957	73	59	0	[197,198]
3m5-16	293,15-293,15	0,07-0,18	0,3610-0,8580	-	8	0	0	[194]
7-8	313,85-394,45	0,10-1,01	0,0330-0,9620	0,0720-0,9820	89	32	0	[180,183,199,200]
7-224m5	370,35-372,16	0,96-1,01	0,1888-0,8583	0,2060-0,8160	9	5	0	[180,201]
24m5-8	283,15-313,15	0,01-0,22	0,1037-0,8673	0,4162-0,9800	52	52	0	[197]
2m6-2m7	520,70-552,90	20,70-27,00	0,1301-0,9074	0,1301-0,9074	21	21	0	[196]
2m6-2m8	527,30-578,60	21,50-27,00	0,1270-0,9199	0,1270-0,9199	21	21	0	[196]
8-224m5	371,25-397,30	0,59-1,01	0,1017-0,9568	-	16	0	0	[180,202]
8-10	349,15-392,25	0,20-0,20	0,0080-0,9890	0,0320-0,9980	27	27	0	[203]
8-12	349,35-429,85	0,20-0,20	0,0050-0,9880	0,0560-0,9990	26	26	0	[203]
8-16	298,15-298,15	0,00-0,02	0,1050-0,8971	-	17	0	0	[187]
2m7-2m8	556,40-578,50	20,80-24,90	0,1080-0,9075	0,1080-0,9075	23	23	0	[196]
10-12	393,25-430,55	0,20-0,20	0,0100-0,9810	0,0310-0,9960	26	26	0	[203]
				Nombre total de points	<b>9205</b>	<b>6995</b>	<b>159</b>	

- Liste des 104 systèmes binaires alcane – aromatique et aromatique – aromatique

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
1-B	270,00-501,15	6,89-514,00	0,0140-0,7601	0,4485-0,9940	260	143	12	[88,103,204-211]
1-mB	262,03-543,15	1,01-424,50	0,0021-0,7440	0,2476-0,9996	96	94	0	[97,103,206,207,212-216]
1-eB	295,00-295,00	69,90-173,30	0,1686-0,3415	-	4	0	0	[97]
1-14mB	333,15-333,15	9,81-428,55	0,0250-0,8300	0,8300-0,9972	12	12	1	[217]
1-13mB	295,00-582,35	4,07-465,20	0,0118-0,8300	0,1845-0,9980	68	60	1	[97,207,217-219]
1-12mB	333,15-333,15	9,81-467,78	0,0240-0,8500	0,8500-0,9974	13	11	1	[217]
1-prB	313,60-472,80	19,00-533,00	0,0390-0,8500	0,7320-0,9992	49	35	2	[220]
1-135mB	310,90-477,60	3,45-145,90	0,0098-0,3246	0,5648-0,9888	22	15	0	[221]
1-124mB	295,00-295,00	69,90-173,30	0,1672-0,3378	-	4	0	0	[97]
1-BB	373,20-423,20	19,40-86,90	0,0243-0,1002	-	12	0	0	[208]
1-buB	343,15-373,15	10,13-60,80	0,0245-0,1476	-	12	0	0	[222]
1-1mBB	295,00-703,95	20,50-1977,00	0,0246-0,7880	0,3523-0,9968	82	74	0	[223-225]
2-B	273,15-553,15	7,76-82,74	0,0048-0,9910	0,0411-0,9979	86	84	10	[129,226,227]
2-mB	313,10-473,20	6,30-114,80	0,0270-0,9050	0,3610-0,9946	30	30	0	[228]
2-13mB	313,10-473,10	5,10-119,80	0,0360-0,9250	0,5490-0,9979	35	35	0	[228]
2-prB	313,10-473,00	4,50-130,00	0,0331-0,9450	0,6400-0,9989	30	30	0	[228]
2-135mB	313,10-473,00	5,00-124,30	0,0380-0,9440	0,7010-0,9989	29	29	0	[228]
3-B	243,33-477,59	1,01-58,60	0,0070-0,9500	0,0969-0,9998	96	92	0	[229-231]
3-mB	394,00-473,20	6,30-66,30	0,0430-0,8700	0,3310-0,9470	16	16	0	[232]
3-eB	273,15-323,15	1,01-1,01	0,0427-0,1337	-	3	0	0	[230]
3-13mB	268,15-473,20	1,01-72,20	0,0340-0,9490	0,3950-0,9994	28	21	1	[230,232,233]
3-prB	313,20-473,20	3,50-72,70	0,0590-0,9490	0,6260-0,9997	44	44	0	[232,234]
3-iprB	376,85-377,35	14,07-36,34	0,3334-0,8561	0,9808-0,9896	4	4	0	[160]
3-135mB	313,10-473,00	3,49-75,60	0,0710-0,9630	0,7160-0,9998	21	21	1	[232]
4-B	283,15-313,15	1,01-1,01	0,1672-0,5904	-	4	0	0	[235,236]
4-mB	293,15-373,15	0,26-14,79	0,0510-0,9700	-	44	0	0	[237]
5-B	255,37-356,75	0,07-1,28	0,0060-0,9760	0,0405-0,9890	148	148	0	[238-241]
5-mB	293,15-378,72	0,14-1,06	0,0153-0,9937	0,1405-0,9985	66	57	0	[242-244]
2m4-mB	301,05-366,75	1,01-1,01	0,0600-0,9905	0,4340-0,9995	17	17	0	[245]
22m3-B	273,15-273,15	0,21-0,53	0,1140-0,6130	-	6	0	0	[246]
6-B	293,15-554,45	0,13-46,60	0,0039-0,9988	0,0132-0,9984	464	365	9	[240,242,247-268]
6-mB	298,65-382,57	0,14-1,01	0,0070-0,9822	0,0398-0,9937	202	194	0	[201,240,243,255,262,269,270]
6-eB	313,15-338,15	0,06-0,87	0,0158-0,9578	0,1810-0,9931	34	25	0	[195,255]
6-14mB	313,15-409,25	0,05-1,01	0,0110-0,9530	0,0690-0,9930	40	26	0	[255,262,270]
2m5-B	283,15-352,25	0,08-1,01	0,0189-0,8941	0,1403-0,9139	74	36	0	[271-273]
3m5-mB	283,15-323,15	0,03-0,58	0,0690-0,8450	-	26	0	0	[271]
22m4-B	283,15-323,15	0,10-0,97	0,0700-0,9020	-	18	0	0	[271]
23m4-B	283,15-323,15	0,07-0,74	0,0140-0,8250	-	24	0	0	[271]
B-7	293,15-557,25	0,05-45,84	0,0150-0,9975	0,0320-0,9979	816	719	9	[186,201,240,255,259,260,268,270,274-299]
B-3m6	283,15-353,15	0,05-1,02	0,1250-0,9360	-	31	0	0	[271,300]
B-23m5	352,55-362,25	0,78-1,01	0,0360-0,9554	0,0680-0,8420	30	18	0	[300,301]
B-24m5	277,65-352,95	0,06-1,01	0,0470-0,9630	0,0670-0,9300	66	66	0	[302,303]
B-223m4	348,75-352,45	0,98-1,01	0,0670-0,9720	0,0980-0,9500	27	27	0	[201,304]
B-224m5	298,15-369,53	0,08-1,01	0,0440-0,9884	0,0950-0,9872	107	84	0	[201,305-309]
B-mB	273,15-590,25	0,01-48,37	0,0080-0,9767	0,0180-0,9900	281	171	9	[180,262,268,270,310-325]
B-8	298,13-567,75	0,05-45,51	0,0610-0,9570	0,1000-0,9859	141	110	9	[201,255,268,281,290,326]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
B-eB	354,24-613,45	1,01-48,24	0,0090-0,9660	0,0330-0,9930	54	52	9	[268,315,327,328]
B-14mB	308,15-408,25	0,03-1,01	0,0420-0,9158	0,1220-0,9889	74	74	0	[262,270,325,328,329]
B-13mB	298,15-398,77	0,03-1,01	0,0370-0,9290	0,2960-0,9910	53	51	0	[322,330,331]
B-12mB	353,85-625,25	1,01-48,66	0,0330-0,9740	0,0185-0,9945	12	13	9	[268,328]
B-prB	354,38-431,53	1,01-1,01	0,0050-0,9650	0,0280-0,9970	10	10	0	[315]
B-iprB	335,19-409,55	0,53-1,01	0,0405-0,9473	0,2221-0,9950	29	23	0	[332-334]
B-9	565,95-591,85	24,94-45,53	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[268]
B-tbuB	354,23-435,01	0,99-0,99	0,0299-0,9406	0,2495-0,9964	13	13	0	[335]
B-10	298,15-614,40	0,02-45,97	0,0648-0,9531	0,1000-0,9960	71	37	9	[255,282,300,336,337]
B-12	298,15-353,15	0,03-0,90	0,1220-0,8900	0,9435-0,9992	61	32	0	[338,339]
B-13	586,20-671,00	19,86-48,54	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
B-14	283,15-373,15	0,00-1,67	0,0101-0,9898	0,9292-1,0000	197	99	0	[340-343]
B-15	298,15-323,15	0,01-0,30	0,0984-0,8046	-	30	0	0	[344]
B-16	298,15-718,40	0,00-52,57	0,0194-0,9940	0,1000-0,9000	110	0	9	[336,340,341,345,346]
B-17	313,15-353,15	0,12-0,95	0,3440-0,9940	-	38	0	0	[340]
7-mB	299,65-383,45	0,07-1,01	0,0034-0,9940	0,0075-0,9930	280	270	0	[186,202,270,347-358]
7-eB	298,12-408,10	0,02-1,02	0,0110-0,9830	0,0380-0,9930	150	127	0	[240,255,359-361]
7-14mB	298,10-409,45	0,02-1,01	0,0220-0,9950	0,0700-0,9975	125	113	0	[255,270,359-362]
7-13mB	348,15-410,36	0,14-1,01	0,0211-0,9766	0,0670-0,9904	48	48	0	[361,362]
7-12mB	348,10-416,37	0,11-1,01	0,0070-0,9945	0,0400-0,9978	71	71	0	[361-363]
7-iprB	313,15-353,15	0,04-0,53	0,1380-0,9130	-	21	0	0	[271]
3m6-prB	313,15-353,15	0,04-0,61	0,1260-0,8300	-	24	0	0	[271]
24m5-mB	503,15-503,15	13,19-20,93	0,0480-0,8690	0,0780-0,8980	8	8	0	[364]
224m5-mB	313,15-402,15	0,08-2,21	0,0101-0,9931	0,0950-0,9380	359	52	0	[201,308,365-368]
224m5-eB	313,15-353,15	0,04-0,51	0,0597-0,9589	-	46	0	0	[271,308]
224m5-14mB	313,15-313,15	0,04-0,12	0,0534-0,9443	-	16	0	0	[308]
224m5-12mB	313,15-313,15	0,03-0,13	0,0583-0,9679	-	18	0	0	[308]
224m5-prB	313,15-313,15	0,02-0,12	0,0564-0,9547	-	19	0	0	[308]
mB-8	313,15-397,55	0,05-1,01	0,0350-0,9436	0,0580-0,9560	120	101	0	[198,202,255,270,355,369-371]
mB-eB	298,15-615,45	0,02-40,71	0,0539-0,9563	0,1000-0,9700	40	20	9	[268,360,372-375]
mB-14mB	313,15-411,55	0,03-1,02	0,0107-0,9552	0,0271-0,9800	109	65	0	[328,372,376-379]
mB-13mB	373,60-411,25	0,35-1,28	0,0472-0,9289	0,0922-0,9690	45	45	0	[380,381]
mB-12mB	313,15-626,95	0,03-41,03	0,0127-0,9623	0,0365-0,9808	25	25	9	[268,328,372]
mB-BB	413,15-413,15	0,76-1,86	0,2847-0,8466	-	5	0	0	[382]
mB-22m7	384,25-403,25	1,01-1,01	0,0500-0,9500	0,1130-0,9650	11	11	0	[383]
mB-10	313,15-383,60	0,01-0,90	0,0353-0,8866	0,2415-0,9746	30	19	0	[255,380]
mB-12	333,15-353,15	0,04-0,38	0,1800-0,9750	-	19	0	0	[384]
mB-Phe	356,94-674,60	0,40-55,16	0,1320-0,9780	0,7750-0,9920	41	20	0	[385,386]
mB-16	333,15-353,15	0,02-0,36	0,0750-0,9400	-	18	0	0	[384]
8-eB	356,95-408,25	0,27-1,01	0,0323-0,9570	0,0760-0,9620	56	46	0	[360,387,388]
8-14mB	398,99-409,74	1,01-1,01	0,0640-0,9510	0,1070-0,9590	24	24	0	[201]
8-prB	343,15-343,15	0,06-0,15	0,0330-0,9275	0,1264-0,9696	12	12	0	[389]
225m6-eB	397,55-406,65	1,01-1,01	0,1000-0,9000	0,1630-0,9110	9	9	0	[390]
eB-12mB	330,55-628,65	0,07-37,07	0,0327-0,9879	0,0421-0,9897	100	90	9	[268,328,360,391,392]
eB-prB	373,15-373,15	0,18-0,33	0,0554-0,9496	-	10	0	0	[360]
eB-iprB	373,15-424,85	0,22-1,01	0,0209-0,9798	0,0319-0,9861	48	38	0	[360,393,394]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
eB-124mB	373,15-373,15	0,13-0,33	0,0442-0,9534	-	10	0	0	[360]
eB-9	333,15-363,15	0,04-0,24	0,0453-0,9532	0,1175-0,9564	47	32	0	[389]
eB-buB	373,15-453,15	0,09-1,01	0,0410-0,9620	0,1200-0,9900	27	17	0	[360,393]
eB-10	313,15-313,15	0,01-0,03	0,0678-0,9338	-	17	0	0	[255]
14mB-12mB	332,55-417,25	0,07-1,01	0,0478-0,9558	0,0564-0,9616	86	86	0	[328,395,396]
14mB-10	313,15-436,35	0,01-0,96	0,0594-0,9523	0,3410-0,9359	28	6	0	[255,397]
13mB-10	373,50-393,70	0,10-0,56	0,0286-0,9245	0,0932-0,9723	27	27	0	[380]
12mB-9	373,27-422,67	0,27-1,01	0,0990-0,9670	0,2810-0,9640	44	13	0	[398,399]
iprB-buB	425,95-454,35	1,01-1,01	0,0480-0,9800	0,0960-0,9920	15	15	0	[393]
135mB-124mB	374,10-442,35	0,12-1,01	0,0527-0,9536	0,0631-0,9491	58	26	0	[400,401]
135mB-10	369,06-443,89	0,10-0,96	0,0711-0,9542	0,1010-0,9600	80	48	0	[402]
BB-14	361,45-496,45	0,01-0,53	0,0540-0,9620	0,1300-0,9800	63	63	0	[403]
Nombre total de points					<b>6883</b>	<b>4864</b>	<b>146</b>	



- Liste des 105 systèmes binaires constitués d'au moins une molécule cyclique (naphtène) et ne contenant pas de CO<sub>2</sub>

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	x <sub>1</sub> (composition de la phase liquide)	y <sub>1</sub> (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
1-C6	294,26-444,26	12,50-281,99	0,0148-0,7810	0,3653-0,9938	200	127	6	[97,209,404-408]
1-mC6	293,15-473,20	9,81-290,28	0,0320-0,8400	0,6540-0,9972	50	45	2	[97,217,232]
1-C8	288,89-313,45	1,01-1,01	0,0026-0,0030	-	3	0	0	[409]
1-eC6	311,05-477,55	4,07-207,30	0,0147-0,6001	0,4372-0,9977	37	37	0	[410]
1-prC6	313,60-472,80	15,00-389,50	0,0378-0,7630	0,7540-0,9860	32	23	0	[220]
1-tet	461,85-664,55	20,30-253,31	0,0293-0,4732	0,4950-0,9841	23	23	0	[223]
1-tCC6	323,20-423,20	8,90-96,20	0,0260-0,2000	-	20	0	0	[405]
1-cCC6	294,00-423,00	9,00-767,00	0,0244-0,8435	0,9003-0,9978	78	59	0	[411]
2-C6	232,00-539,32	1,01-92,12	0,0205-0,8617	0,1378-0,9895	127	123	8	[412-414]
2-mC6	313,10-473,00	6,00-92,50	0,0717-0,9230	0,4900-0,9933	29	29	0	[228]
2-prC6	313,10-472,90	7,60-117,70	0,0519-0,9540	0,7090-0,9764	27	19	0	[234]
2-tCC6	298,15-318,15	5,75-52,78	0,1156-0,9623	-	30	0	0	[142]
3-C6	280,15-473,00	1,01-59,00	0,0540-0,9700	0,2320-0,9983	32	26	0	[232,415]
3-mC6	313,30-472,90	1,94-61,50	0,0980-0,9530	0,4290-0,9985	25	25	0	[232]
3-prC6	313,10-473,10	3,57-70,00	0,0867-0,9480	0,6710-0,9997	29	27	0	[234]
3-tet	273,15-293,15	1,36-7,88	0,1329-0,9617	-	27	0	0	[416]
4-C6	283,15-313,15	1,01-1,01	0,2490-0,6712	-	3	0	0	[236]
4-mC6	293,15-373,15	0,68-13,83	0,1490-0,9640	-	45	0	0	[237]
C5-B	298,15-556,85	0,20-49,04	0,0060-0,9450	0,0220-0,9725	49	31	9	[268,417,418]
C5-C6	298,15-550,45	0,15-45,06	0,0660-0,9065	0,1000-0,9000	9	0	9	[268,419]
C5-mC5	514,65-531,35	38,73-44,60	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[268]
C5-6	508,17-511,39	31,03-42,39	0,0500-0,8500	0,0500-0,8500	0	0	17	[420]
C5-23m4	298,15-298,15	0,32-0,41	0,0989-0,9055	-	10	0	0	[421]
C5-mC6	520,05-567,95	36,40-44,91	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[268]
C5-C7	298,15-298,15	0,07-0,38	0,1043-0,8889	-	10	0	0	[419]
C5-7	514,36-539,75	28,36-44,26	0,0500-0,9500	0,0500-0,9500	0	0	19	[420]
C5-C8	288,15-308,15	0,03-0,55	0,1032-0,8850	-	36	0	0	[422]
C5-8	517,22-567,57	26,03-44,52	0,0500-0,9500	0,0500-0,9500	0	0	19	[420]
C5-9	520,03-592,00	24,08-45,04	0,0500-0,9500	0,0500-0,9500	0	0	19	[420]
C5-cCC6	298,15-298,15	0,02-0,41	0,0451-0,9580	0,9448-0,9975	25	19	0	[423]
C5-tCC6	298,15-298,15	0,03-0,34	0,0687-0,8006	0,9310-0,9988	11	11	0	[423]
5-C5	472,32-509,78	34,41-44,53	0,0500-0,9500	0,0500-0,9500	0	0	19	[420]
5-C6	312,15-353,05	1,01-1,01	0,0080-0,8760	0,0350-0,9635	28	28	0	[424]
5-mC5	310,35-343,55	1,01-1,01	0,0190-0,9575	0,0580-0,9850	40	40	0	[424]
5-mC6	310,80-371,55	1,01-1,01	0,0115-0,9510	0,0760-0,9920	47	47	0	[424]
22m3-C6	273,15-273,15	0,14-0,60	0,1240-0,8210	-	4	0	0	[246]
B-C6	281,15-497,70	0,06-20,26	0,0180-0,9847	0,0349-0,9715	805	659	0	[201,258,286,287,359,425-467]
B-mc6	303,15-571,36	0,09-48,16	0,0150-0,9650	0,0260-0,9730	130	80	19	[201,300,417,420,468-470]
B-C8	298,15-328,15	0,03-0,41	0,1590-0,9215	0,7353-0,9919	33	33	0	[471]
B-tet	569,20-659,00	10,80-52,90	0,1360-0,8570	0,2900-0,9350	26	26	0	[472]
B-cCC6	582,05-695,75	35,47-51,03	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
C6-mB	293,15-482,81	0,04-9,12	0,0060-0,9905	0,0160-0,9950	540	470	0	[201,354,417,473-486]
C6-C7	298,15-298,15	0,04-0,12	0,1302-0,8937	-	13	0	0	[487]
C6-mC6	308,15-570,75	0,11-40,36	0,0256-0,9658	0,0431-0,9811	47	47	9	[268,485,488,489]
C6-7	298,15-553,26	0,06-39,97	0,0100-0,9920	0,0170-0,9950	286	227	19	[185,201,254,297,354,420,424,438,439,463,473,490-497]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
C6-12mB	303,15-413,11	0,05-1,01	0,0230-0,9956	0,1316-0,9990	39	21	0	[498,499]
C6-13mB	298,15-408,93	0,04-1,01	0,0207-0,9743	0,1010-0,9933	43	33	0	[438,498,499]
C6-14mB	298,15-406,93	0,04-1,01	0,0177-0,9740	0,1422-0,9929	105	21	0	[498-501]
C6-eB	303,15-404,99	0,05-1,01	0,0301-0,9642	0,1339-0,9892	51	18	0	[499,502]
C6-C8	298,15-298,15	0,02-0,11	0,0893-0,8621	-	13	0	0	[419]
C6-224m5	298,15-368,83	0,08-0,94	0,0320-0,9550	0,0550-0,9730	131	60	0	[491,503-506]
C6-8	298,15-568,75	0,02-39,95	0,0018-0,9810	0,0127-0,9962	112	54	19	[420,490,491,505,507,508]
C6-34m6	308,15-308,15	0,07-0,18	0,1405-0,8549	-	8	0	0	[505]
C6-4m7	308,15-308,15	0,07-0,18	0,1228-0,8587	-	9	0	0	[505]
C6-prB	303,15-323,15	0,02-0,34	0,0526-0,9317	-	45	0	0	[509]
C6-iprB	354,75-413,45	1,00-1,00	0,0650-0,9720	0,2880-0,9920	14	14	0	[510]
C6-BB	372,30-479,80	0,72-13,06	0,2727-0,8879	-	35	0	0	[382]
C6-9	298,15-592,96	0,02-40,07	0,0500-0,9500	0,0500-0,9500	18	0	19	[420,491]
C6-tet	283,15-283,15	0,01-0,06	0,1151-0,9382	-	8	0	0	[511]
C6-cCC6	298,15-695,15	0,05-44,43	0,1000-0,9527	0,1000-0,9991	11	11	9	[336,512]
C6-10	565,05-614,25	23,14-39,77	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
C6-12	288,30-312,48	0,01-0,21	0,1360-0,8992	-	32	0	0	[513]
C6-13	581,55-670,55	19,78-42,13	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
C6-14	308,15-308,15	0,00-0,20	0,0099-0,9943	-	25	0	0	[341]
C6-16	298,02-313,15	0,00-0,21	0,0197-0,9899	-	68	0	0	[341,491,514]
C6-Hm9	298,15-313,15	0,01-0,21	0,0940-0,8760	-	18	0	0	[491]
C6-20	305,94-317,40	0,01-0,25	0,0510-0,8825	-	24	0	0	[515]
mC5-B	298,15-557,95	0,15-47,67	0,0125-0,9000	0,0220-0,8950	83	83	8	[267,268,359,417,516]
mC5-C6	345,93-552,05	1,01-40,63	0,1000-0,9000	0,1000-0,9060	10	10	9	[268,516,517]
mC5-mB	345,35-381,95	1,01-1,01	0,0230-0,9660	0,0680-0,9825	27	27	0	[417]
mC5-mC6	537,75-568,95	35,46-37,91	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[268]
6-C6	283,15-551,60	0,07-40,25	0,0080-0,9690	0,0180-0,9760	195	107	19	[253,258,420,424,485,488,490,491,511,518-524]
6-mC5	333,15-530,45	0,70-37,09	0,0500-0,9500	0,1000-0,9060	20	9	9	[267,268,525]
6-mC6	343,70-373,15	1,01-1,01	0,0150-0,9110	0,0425-0,9640	33	33	0	[424]
6-tet	283,15-283,15	0,02-0,09	0,0730-0,9198	-	9	0	0	[511]
6-cCC6	531,95-691,65	34,36-40,27	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
23m4-C6	298,15-298,15	0,15-0,30	0,1025-0,9004	-	15	0	0	[526]
23m4-C7	298,15-298,15	0,05-0,29	0,0693-0,9127	-	12	0	0	[527]
23m4-C8	298,15-298,15	0,06-0,27	0,1378-0,8463	-	11	0	0	[528]
3m5-mC6	336,75-372,35	1,01-1,01	0,0250-0,9780	0,0710-0,9930	21	21	0	[529]
mB-C8	313,15-328,15	0,03-0,14	0,1260-0,9063	-	22	0	0	[471]
mB-tet	573,00-672,30	7,56-42,59	0,0810-0,9460	0,1530-0,9740	36	36	0	[530]
C7-C8	318,15-318,15	0,03-0,07	0,0582-0,8710	-	9	0	0	[487]
mC6-mB	323,15-383,35	0,13-1,01	0,0185-0,9500	0,0303-0,9540	206	190	0	[349,468,470,531-535]
mC6-12mB	313,15-348,15	0,04-0,42	0,0318-0,9597	0,1536-0,9659	44	29	0	[469,536]
mC6-13mB	348,15-348,15	0,15-0,44	0,0641-0,9416	0,2320-0,9792	26	26	0	[536]
mC6-14mB	313,15-407,55	0,03-1,01	0,0357-0,9486	0,1387-0,9650	58	40	0	[469,536,537]
mC6-eB	303,15-373,15	0,02-0,95	0,0419-0,9459	-	81	0	0	[271,360,468,469]
mC6-prB	313,15-313,15	0,02-0,11	0,0670-0,9215	-	18	0	0	[469]
7-mC6	371,69-373,89	1,01-1,01	0,0500-0,9500	0,0535-0,9532	19	19	0	[493]
7-C8	343,15-353,15	0,09-0,52	0,0361-0,8846	0,2085-0,9731	19	19	0	[538]
12mB-cCC6	637,35-697,95	33,46-37,82	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
14mB-tet	373,75-424,25	0,27-0,27	0,0380-0,7950	0,2150-0,9730	11	11	0	[539]
eB-cCC6	626,35-697,05	33,75-37,33	0,1000-0,9000	0,1000-0,9000	0	0	9	[336]
C8-buB	373,15-393,15	0,10-0,41	0,1627-0,8926	0,3833-0,9694	33	33	0	[538]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
224m5-mC6	369,67-372,95	0,94-0,99	0,0400-0,9600	0,0450-0,9610	33	33	0	[304,540]
123mB-tCC6	383,15-457,20	0,11-0,96	0,0747-0,9457	0,1000-0,9560	26	26	0	[541]
124mB-tCC6	375,15-456,20	0,12-0,96	0,0900-0,9290	0,1360-0,9530	53	53	0	[542]
tet-1mBB	463,15-523,15	0,27-2,17	0,0261-0,9862	0,0554-0,9921	15	15	0	[543,544]
tet-Bph	423,15-463,10	0,11-0,64	0,1428-0,9536	0,3949-0,9850	44	44	0	[545,546]
tet-Phe	443,10-463,00	0,13-0,62	0,2776-0,9818	0,9245-0,9992	19	19	0	[546]
10-tet	523,15-523,15	3,04-4,59	0,2060-0,8039	0,3354-0,8727	4	4	0	[544]
10-tCC6	433,35-457,42	0,52-0,96	0,0505-0,9228	-	26	0	0	[547]
cCC6-Bph	443,10-463,10	0,21-0,84	0,1836-0,9622	0,5783-0,9891	20	20	0	[546]
cCC6-Phe	443,10-463,10	0,20-0,86	0,2328-0,9763	0,9479-0,9991	18	18	0	[546]
Nombre total de points					<b>5051</b>	<b>3438</b>	<b>347</b>	

- Liste des 51 systèmes binaires contenant du CO<sub>2</sub>

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	x <sub>1</sub> (composition de la phase liquide)	y <sub>1</sub> (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
1-CO <sub>2</sub>	165,20-301,00	6,89-85,21	0,0049-0,9942	0,0099-0,9959	424	418	17	[57,60,548-565]
CO <sub>2</sub> -2	207,00-302,58	3,29-72,50	0,0096-0,9891	0,0322-0,9790	483	438	22	[57,60,119,566-578]
CO <sub>2</sub> -3	230,00-364,76	1,27-70,73	0,0081-0,9805	0,0306-0,9874	490	504	20	[563,572,579-590]
CO <sub>2</sub> -2m3	250,00-398,15	2,00-74,00	0,0084-0,9170	0,0365-0,9810	195	195	2	[572,591-594]
CO <sub>2</sub> -4	227,98-421,28	0,33-82,17	0,0020-0,9748	0,0190-0,9928	666	645	33	[119,165,567,572,579,592-606]
CO <sub>2</sub> -22m3	220,00-423,55	0,54-83,15	0,0030-0,9690	0,0288-0,9980	250	250	6	[607-610]
CO <sub>2</sub> -2m4	253,15-453,15	1,52-93,50	0,0091-0,9706	0,0311-0,9964	176	165	4	[550,611-614]
CO <sub>2</sub> -5	252,67-458,54	1,59-96,71	0,0089-0,9884	0,0519-0,9968	264	246	13	[612,615-623]
CO <sub>2</sub> -3m5	293,15-383,15	28,00-111,00	0,4800-0,8180	-	49	0	0	[624]
CO <sub>2</sub> -6	238,10-393,15	2,03-115,97	0,0280-0,9894	0,5070-0,9909	170	119	14	[585,615,625-632]
CO <sub>2</sub> -7	238,10-502,00	1,86-134,00	0,0220-0,9964	0,3440-0,9964	246	87	14	[472,615,616,624,629,631,633-635]
CO <sub>2</sub> -25m6	278,15-413,15	25,50-125,00	0,5100-0,8880	-	117	0	0	[624]
CO <sub>2</sub> -224m5	277,63-393,15	1,01-111,00	0,0110-0,7520	0,9689-0,9891	175	9	0	[624,636-638]
CO <sub>2</sub> -8	238,10-531,35	2,03-165,00	0,0484-0,9931	0,5085-0,9980	270	175	13	[136,615,629-631,638-645]
CO <sub>2</sub> -9	298,20-418,82	5,20-167,73	0,0582-0,9962	0,8891-0,9987	76	76	5	[160,615,642,646]
CO <sub>2</sub> -10	236,15-594,20	3,45-188,36	0,0427-0,9971	0,2489-0,9999	280	244	13	[160,472,615,643,645-659]
CO <sub>2</sub> -11	314,98-418,30	20,52-200,45	0,1125-0,9161	0,9063-0,9995	42	42	0	[646]
CO <sub>2</sub> -12	256,00-393,15	0,93-153,97	0,0097-0,8929	0,9712-1,0000	112	62	0	[141,643,660-664]
CO <sub>2</sub> -13	256,00-377,40	21,13-198,00	0,2110-0,9350	0,9250-0,9852	18	3	3	[660,665-667]
CO <sub>2</sub> -14	270,00-353,15	8,27-175,00	0,0870-0,9240	0,9240-0,9990	104	39	1	[643,660,661,667-672]
CO <sub>2</sub> -15	273,42-393,00	17,03-228,90	0,1830-0,9194	0,9027-0,9998	73	47	6	[660,668,673-675]
CO <sub>2</sub> -16	287,10-663,75	2,40-258,10	0,0239-0,9664	0,6019-0,9998	293	215	8	[643,649,655,661,664,673-684]
CO <sub>2</sub> -17	313,20-393,20	100,00-273,00	0,5453-0,9311	0,9230-0,9996	43	40	5	[684]
CO <sub>2</sub> -18	298,15-673,20	10,16-287,00	0,0519-0,9410	0,7010-0,9999	79	112	4	[655,661,684-687]
CO <sub>2</sub> -19	313,15-393,20	2,93-455,00	0,0379-0,9373	0,9182-0,9998	87	38	6	[681,684,688,689]
CO <sub>2</sub> -20	310,10-573,35	4,55-344,10	0,0360-0,9345	0,9162-0,9998	201	59	2	[112,143,661,664,681,687,690-694]
CO <sub>2</sub> -B	273,15-550,30	4,96-153,90	0,0170-0,9790	0,1142-0,9959	243	144	9	[143,585,626,632,695-701]
CO <sub>2</sub> -mB	230,32-542,85	1,01-155,00	0,0079-0,9950	0,2474-0,9999	389	263	17	[214,227,621,632,637,695,702-720]
CO <sub>2</sub> -eB	303,20-393,10	13,78-160,90	0,1070-0,9789	0,9228-0,9984	85	68	1	[721-724]
CO <sub>2</sub> -14mB	312,65-393,20	4,59-154,90	0,0260-0,8674	0,8200-0,9975	124	104	0	[695,705,722]
CO <sub>2</sub> -13mB	303,15-582,55	3,10-172,00	0,0180-0,9812	0,1777-0,9976	131	131	0	[219,702,705,722,725,726]
CO <sub>2</sub> -12mB	312,65-393,30	14,74-172,90	0,1202-0,8405	0,9392-0,9978	84	63	0	[705,722]
CO <sub>2</sub> -prB	313,10-472,90	11,00-193,50	0,0650-0,8484	0,8380-0,9991	132	119	0	[160,220,727,728]
CO <sub>2</sub> -iprB	299,25-393,10	7,20-183,10	0,0500-0,9860	0,8610-0,9982	175	64	4	[160,723,729]
CO <sub>2</sub> -135mB	310,93-477,59	2,52-180,90	0,0157-0,9817	0,5629-0,9985	79	79	0	[160,221,723,730]
CO <sub>2</sub> -124mB	313,10-393,10	60,40-160,80	0,2584-0,8461	0,9611-0,9982	21	21	0	[723]
CO <sub>2</sub> -BB	308,00-430,65	1,00-324,24	0,0020-0,7810	0,8230-0,9998	145	345	0	[644,650,731-762]
CO <sub>2</sub> -buB	273,15-293,15	10,13-50,66	0,1060-0,7780	-	14	0	0	[763]

Système binaire	Gamme de températures/K	Gamme de pressions/bar	$x_1$ (composition de la phase liquide)	$y_1$ (composition de la phase gazeuse)	Nombre de points de bulle	Nombre de points de rosée	Nombre de points critiques	Références
CO <sub>2</sub> -1mBB	248,16-703,55	12,20-278,10	0,0336-0,6350	0,3112-0,9999	111	97	0	[703,739, 764-768]
CO <sub>2</sub> -2mBB	307,15-473,15	10,13-278,80	0,0537-0,7320	0,9209-0,9999	72	22	0	[731,732, 739,769]
CO <sub>2</sub> -Bph	308,15-473,15	10,13-490,41	0,0250-0,8070	0,8184-0,9997	93	95	0	[732,735,739, 740,770,771]
CO <sub>2</sub> -Dph	308,15-703,75	19,15-282,50	0,0394-0,7760	0,4303-0,9982	28	32	0	[739,764]
CO <sub>2</sub> -Phe	383,20-699,82	10,13-110,32	0,0161-0,2290	0,8179-0,9997	63	21	0	[683,734, 772,773]
CO <sub>2</sub> -C3	216,80-249,80	0,50-2,10	0,0480-0,0870	0,2255-0,6200	7	11	0	[774]
CO <sub>2</sub> -C5	276,64-493,11	1,75-120,27	0,0067-0,9700	0,0490-0,9900	258	258	0	[775-777]
CO <sub>2</sub> -C6	273,15-533,15	7,67-145,10	0,0200-0,9747	0,0950-0,9951	244	172	9	[585,698-700, 778-783]
CO <sub>2</sub> -mC6	270,00-477,20	3,45-148,90	0,0270-0,9840	0,4130-0,9950	120	31	10	[784-786]
CO <sub>2</sub> -eC6	310,95-477,55	1,75-164,30	0,0115-0,9727	0,2345-0,9977	45	45	0	[410]
CO <sub>2</sub> -prC6	313,10-560,10	9,94-182,00	0,0311-0,7920	0,3230-0,9990	51	46	0	[220,685]
CO <sub>2</sub> -tet	313,20-664,65	15,40-266,00	0,0200-0,8010	0,2669-0,9997	147	142	0	[472,651,707, 765,787-791]
CO <sub>2</sub> -tCC6	273,15-523,60	10,13-221,40	0,0490-0,7410	0,8470-0,9990	98	19	0	[700,763, 792,793]
Nombre total de points					<b>8342</b>	<b>6620</b>	<b>261</b>	

## ANNEXE 4 : valeurs expérimentales lissées pour les deux binaires étudiés

Annexe du chapitre V.B.

Tableau 1. Valeurs expérimentales lissées de manière à obtenir des données isothermes. Système binaire CO<sub>2</sub> (1) – méthylcyclopentane (2) <sup>a</sup>

x <sub>CO2</sub>	P/bar								
	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K	363,15 K	373,15 K
0,1056	11,8	14,1	16,4	18,7	20,9	23,2	25,4	27,6	29,7
0,2010	20,0	23,5	27,0	30,5	34,1	37,6	41,0	44,3	47,5
0,3006	27,5	32,2	37,1	42,0	46,9	51,8	56,5	61,2	65,7
0,4016	33,3	39,4	45,8	52,3	58,8	65,2	71,6	77,6	83,3
0,5006	38,0	45,5	53,3	61,3	69,3	77,2	85,0	92,5	99,5
0,6005	41,6	50,2	59,5	69,0	78,7	88,2	97,5	106,2	114,2
0,7001	44,8	54,5	65,0	75,9	87,1	98,0	108,4	117,8	126,0
0,8112	48,0	58,8	70,9	83,6	96,1	107,7	117,7	125,6	<b>130,6</b>
0,8603	49,4	60,8	73,8	87,1	99,4	110,0	<b>118,5</b>	<b>124,5</b>	<b>128,2</b>
0,9001	51,2	63,6	76,7	89,6	101,2	<b>110,5</b>	<b>116,4</b>	<b>118,0</b>	-
0,9400	53,4	66,7	80,6	91,9	<b>99,4</b>	-	-	-	-
0,9601	54,8	68,6	82,6	-	-	-	-	-	-
0,9700	55,5	69,5	<b>82,4</b>	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

Tableau 2. Valeurs expérimentales lissées de manière à obtenir des données isothermes. Système binaire CO<sub>2</sub> (1) – isopropylcyclohexane (2) <sup>a</sup>

x <sub>CO2</sub>	P/bar								
	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K	363,15 K	373,15 K
0,1021	10,6	12,9	15,1	17,3	19,4	21,4	23,4	25,2	27,0
0,2040	20,4	24,0	27,6	31,3	34,8	38,4	41,7	44,9	47,9
0,4095	36,6	43,7	51,0	58,3	65,6	72,7	79,6	86,1	92,3
0,5027	42,3	51,0	60,1	69,3	78,6	87,7	96,6	105,1	113,0
0,6013	46,3	56,8	68,0	79,6	91,2	102,7	113,9	124,4	134,1
0,7011	49,4	61,2	74,2	87,9	101,9	115,9	129,5	142,2	153,6
0,7503	50,2	62,4	76,2	91,0	106,3	121,5	136,2	149,7	161,6
0,8008	51,0	63,5	77,8	93,4	109,5	125,6	141,0	155,1	167,2
0,8500	51,8	64,3	79,1	95,3	112,2	128,9	144,6	158,5	169,8
0,9000	52,2	65,4	80,5	96,9	113,8	130,2	<b>145,5</b>	<b>158,8</b>	<b>169,4</b>
0,9300	53,2	66,5	81,7	97,9	114,3	<b>130,2</b>	<b>144,7</b>	<b>156,9</b>	<b>166,0</b>
0,9501	53,8	67,6	82,8	98,7	<b>114,5</b>	<b>129,3</b>	<b>142,3</b>	<b>152,8</b>	<b>159,9</b>
0,9651	54,8	68,6	83,6	98,9	<b>113,6</b>	<b>126,8</b>	<b>137,7</b>	<b>145,7</b>	<b>150,1</b>

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

## ANNEXE 5 : valeurs expérimentales lissées du système multiconstituant

Annexe du chapitre V.C.

Tableau 1. Valeurs expérimentales lissées de manière à obtenir des données isothermes. Système pseudo-binaire CO<sub>2</sub> (1) – fluide synthétique (2)<sup>a</sup>

x <sub>CO2</sub>	P/bar								
	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	353,15 K	363,15 K	373,15 K
0,2036	19,8	23,1	26,4	29,8	33,1	36,3	39,5	42,5	45,3
0,4021	33,7	39,7	46,0	52,3	58,7	65,0	71,1	77,0	82,6
0,6008	43,9	52,8	62,3	72,3	82,4	92,6	102,6	112,1	121,0
0,8000	50,1	61,4	74,1	87,9	102,1	116,2	129,7	142,2	153,0
0,8723	52,1	64,3	78,1	92,8	107,8	122,5	136,3	-	-
0,9101	53,5	66,3	80,7	96,0	111,7	<b>127,1</b>	<b>141,5</b>	<b>154,3</b>	<b>165,0</b>
0,9601	55,4	68,8	83,7	99,5	<b>115,2</b>	<b>130,0</b>	<b>143,2</b>	<b>153,8</b>	<b>161,1</b>

<sup>a</sup> Les pressions en gras sont des pressions de rosée, les autres sont des pressions de bulle.

## Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng–Robinson et mesures d'équilibres liquide – vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>.

### Résumé :

Nous avons développé une méthode de contributions de groupes permettant d'estimer, en fonction de la température, le coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) de l'équation d'état de Peng–Robinson. Notre approche rend cette équation d'état prédictive. Douze groupes sont définis et il est possible d'estimer les  $k_{ij}$  pour n'importe quel mélange renfermant des alcanes, des aromatiques, des naphthènes et du CO<sub>2</sub>. Les diagrammes de phase et lieux des points critiques des systèmes binaires sont bien prédits par le modèle baptisé PPR78 (Predictive 1978, Peng–Robinson equation of state). Ce modèle permet également de traiter efficacement les mélanges multiconstituants comme les pétroles bruts et les gaz naturels.

A l'aide d'une cellule haute pression, des mesures d'équilibres liquide – vapeur ont été réalisées pour la première fois sur deux systèmes binaires : CO<sub>2</sub>–méthylcyclopentane et CO<sub>2</sub>–isopropylcyclohexane. Des mesures ont également été faites sur un mélange renfermant du CO<sub>2</sub> et cinq hydrocarbures.

**Mots-clés :** équation d'état, équilibre liquide – vapeur, modèle prédictif, méthode de contributions de groupes, coefficient d'interaction binaire, lieu des points critiques, cellule haute pression.

---

## A group contribution method to calculate the binary interaction parameter of the Peng–Robinson equation of state and vapor–liquid equilibria measurements for systems containing CO<sub>2</sub>.

### Abstract:

A group contribution method allowing the estimation of the temperature dependent binary interaction parameter ( $k_{ij}$ ) for the Peng–Robinson equation of state is proposed. Doing so, a new predictive thermodynamic model is born. Twelve groups are defined and it is now possible to estimate the  $k_{ij}$  for any mixture containing alkanes, aromatics, naphthenes and CO<sub>2</sub>, whatever the temperature. The model, called PPR78 (Predictive 1978, Peng–Robinson equation of state), gives a good description of the phase diagrams and critical locus of binary systems. This predictive model can be successfully employed for the simulation of many mixtures such as natural gases and petroleum fluids.

Using a high–pressure visual cell, vapor–liquid equilibria measurements were made for two binary systems: CO<sub>2</sub>–methylcyclopentane and CO<sub>2</sub>–isopropylcyclohexane. For these two systems, no literature data were available. Finally, we measured bubble and dew points on a five component hydrocarbon mixture in the presence of CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** equation of state, vapor–liquid equilibrium, predictive model, group contribution method, binary interaction parameter, critical locus, high pressure cell.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Evelyne NEAU, Professeur, LCP, Faculté des Sciences de Luminy, Marseille**

**Monsieur Jean-Luc DARIDON, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur VITU Stéphane**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Développement d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du  
coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures  
d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 23 octobre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX