



HAL
open science

Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers

Romain Privat

► **To cite this version:**

Romain Privat. Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL090N . tel-01753008

HAL Id: tel-01753008

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753008>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

NANCY UNIVERSITÉ
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École Doctorale RP2E
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

THÈSE

Présentée par

Romain PRIVAT

Ingénieur des Industries Chimiques – ENSIC

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences
de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

**Développement du modèle PPR78 pour décrire,
comprendre et prédire les diagrammes de phases
hautes et basses pressions
des systèmes binaires et des fluides pétroliers**

Thèse soutenue publiquement le 27 novembre 2008
devant la commission d'examen :

Rapporteurs : M. Xavier JOULIA
Mme. Evelyne NEAU

Examineurs : M. Christophe COQUELET
M. Pierre DUCHET-SUCHAUX
M. Rafiqul GANI
M. Jean-Noël JAUBERT (directeur de thèse)
M. Fabrice MUTELET (co-directeur de thèse)
M. Patrice PARICAUD

Invité : M. Laurent AVAULLEE

Table des matières

Remerciements	9
Liste des symboles	11
Introduction	15
I La classification de Van Konynenburg et Scott	19
Introduction	19
I.1 Cartes d'identité des mélanges binaires	20
I.1.1 La règle des phases de GIBBS	20
I.1.2 Représentation du comportement global des systèmes binaires	25
I.2 Représentation des diagrammes de phases globaux	26
I.3 Diagrammes de type I	30
I.3.1 Lieu des points critiques monotone entre les points critiques des corps purs dans le plan (P, T)	30
I.3.2 Lieu des points critiques présentant un extremum en température dans le plan (T, x_1)	34
I.3.3 Lieu des points critiques présentant un extremum en pression dans le plan (P, T)	39
I.3.4 Azéotropie dans les diagrammes de type I	42
I.3.5 Azéotropes critiques	43
I.3.6 Azéotropie permanente	44
I.3.7 Azéotropie bornée	51

TABLE DES MATIÈRES

I.3.8	Double azéotropie	54
I.3.9	Les autres diagrammes de type I	59
I.3.10	Remarque générale concernant les lieux des points critiques et les super enveloppes	60
I.4	Points critiques terminaux	65
I.5	Diagrammes de type II	66
I.5.1	Définition et description	66
I.5.2	Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T)	67
I.5.3	Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide est une fonction croissante de la température dans le plan (P, T)	74
I.5.4	Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide possède un extremum en température	76
I.5.5	Azéotropie dans les diagrammes de type II, interférence entre ligne azéotrope et ligne triphasique	77
I.6	Diagrammes de type III	84
I.6.1	Cas où le lieu des points critiques LPC_1 possède un maximum et un minimum locaux en pression dans le plan (P, T)	85
I.6.2	Azéotropie hétérogène dans les diagrammes de type III	94
I.6.3	Equilibres gaz-gaz	98
I.6.4	Minimum en température sur le lieu des points critiques d'un diagramme de type III	99
I.7	Diagrammes de type IV	102
I.8	Diagrammes de type V	110
I.9	Diagrammes de type VI	112
I.10	Phénomènes atypiques sur les D.E.P.G.	119
I.10.1	Points de BANCROFT de second type	119
I.10.2	Interaction entre lieu des azéotropes et domaine triphasique dans les diagrammes de type II	120
I.10.3	Points tricritiques	122
I.10.4	Nomenclature exhaustive des D.E.P.G.	125
I.11	Transitions de types	128
I.12	Annexe : positions relatives des courbes de pression de vapeur de deux corps purs	139
II	De l'équation d'état de Van der Waals au modèle PPR78	141
II.1	Petit historique	141
II.2	Présentation générale des équations d'état cubiques	149
II.2.1	Quelques définitions	149

II.2.2	Résolution des équations d'état	150
II.3	Les fonctions $a(T)$ utilisables avec les équations d'état cubiques	153
II.4	Règles de mélange	155
II.4.1	Introduction et définition	155
II.4.2	Le paramètre d'interaction binaire de la fonction $a(T)$	156
II.4.3	Quelques notions importantes sur les grandeurs d'écart, de mélange et d'excès	158
II.4.4	Expression de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès à partir d'une équation d'état explicite en pression	160
II.4.5	Expression de l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'écart dans le cas d'une équation d'état explicite en pression	162
II.4.6	Calcul de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès à partir d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal	163
II.4.7	Mise au point d'une règle de mélange à partir d'un modèle d'énergie de GIBBS d'excès pour les phases liquides basse pression	164
II.4.8	Règle de mélange de HURON-VIDAL : état de référence à pression infinie .	169
II.4.9	Règles de HURON-VIDAL modifiées : état de référence à pression nulle . .	172
II.4.10	Règle de mélange de WONG-SANDLER	178
II.4.11	LCVM, une règle de mélange hybride	179
II.4.12	Règles de mélange des modèles VTPR et UMR-PR	179
II.4.13	Modèle quasi-réticulaire et approximation d'ordre zéro	182
II.4.14	Règles de mélange à compacité constante	184
II.5	Estimation du coefficient d'interaction binaire à partir d'une méthode de contri- butions de groupes	191
II.5.1	Concept de contributions de groupes	191
II.5.2	Calcul du coefficient d'interaction binaire	193
II.6	Le modèle PPR78	195
II.6.1	Présentation du modèle	195
II.6.2	Groupes définis par la méthode	197
II.6.3	Comportement du coefficient d'interaction binaire	202
II.6.4	Les premiers résultats	203
II.7	Annexes	211
II.7.1	Calcul des paramètres Ω_a et Ω_b de l'équation de PENG-ROBINSON	211
II.7.2	Calcul du coefficient d'interaction binaire par la méthode PPR78	214
III	Calcul des diagrammes d'équilibre de phases	219
	Introduction	219
III.1	Stabilité et second principe	220

TABLE DES MATIÈRES

III.2	Stabilité locale d'une phase	221
III.2.1	Stabilité thermomécanique	222
III.2.2	Stabilité par rapport à la diffusion	224
III.3	Stabilité globale d'une phase	229
III.3.1	Préambule	229
III.3.2	Le critère du plan tangent à T et P	232
III.3.3	Critère du plan tangent à T et V	239
III.4	Calcul des diagrammes de phases à partir d'équations d'état cubiques	242
III.4.1	Algorithme de flash à T et P	242
III.4.2	Calcul des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs	249
III.4.3	Calcul des points de BANCROFT	249
III.4.4	Calcul des points critiques des mélanges binaires	250
III.4.5	Calcul des points critiques terminaux	258
III.4.6	Calcul des lignes triphasiques	258
III.4.7	Calcul des lignes azéotropiques	258
III.4.8	Calcul des enveloppes de phases à composition constante	261
III.4.9	Conclusion	262
III.5	Annexes	263
III.5.1	Résolution d'une équation d'état cubique	263
III.5.2	Critère du plan tangent à T et P modifié par MICHELSEN. Recherche des points stationnaires de la distance au plan tangent	269
III.5.3	Expression du coefficient de fugacité obtenue à partir d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal	272
IV	Extension du modèle PPR78 par ajout des groupes dioxyde de carbone, azote, sulfure d'hydrogène et sulfhydryle	275
IV.1	Préambule	275
IV.2	Détermination pratique des paramètres d'interactions entre groupes	276
IV.2.1	Constitution d'une banque de données des corps purs	276
IV.2.2	Constitution d'une banque de données d'équilibre entre phases des mélanges binaires	279
IV.2.3	Méthode d'ajustement des paramètres d'interactions entre groupes sur les données expérimentales	280
IV.3	Résultats des ajustements	284
IV.3.1	Extension du modèle PPR78 au groupe CO_2	284
IV.3.2	Extension du modèle PPR78 au groupe N_2	298
IV.3.3	Extension du modèle PPR78 au groupe H_2S	317

IV.3.4	Extension du modèle PPR78 au groupe sulhydryle	329
IV.4	Epilogue	334
IV.5	Annexes	338
IV.5.1	Description succincte de l'algorithme BFGS	338
IV.5.2	Formules développées de certains corps purs	339
IV.5.3	Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 12 (CO ₂)	340
IV.5.4	Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 13 (N ₂)	355
IV.5.5	Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 14 (H ₂ S)	362
IV.5.6	Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 15 (SH)	365
V	Modélisation des fluides pétroliers à partir du modèle PPR78	371
V.1	Contexte	371
V.2	Capacité de prédiction du comportement des pétroles par le modèle PPR78	373
V.2.1	Modélisation des gaz naturels	373
V.2.2	Modélisation des gaz à condensats	391
V.2.3	Modélisation des bruts	393
V.2.4	Bilan	428
V.3	Annexe du chapitre : expériences classiquement réalisées sur les fluides pétroliers	429
V.3.1	Détentes isothermes à masse constante	429
V.3.2	Expériences de gonflement	430
V.3.3	Détermination de la pression minimale de miscibilité dynamique	431
	Conclusion	445
	Résumé	447

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à remercier messieurs les professeurs Michel Dirand et Roland Solimando, successivement directeurs du LTMP pour m'avoir accueilli et intégré dans leur laboratoire.

Ma gratitude la plus profonde va à monsieur le professeur Jean-Noël Jaubert. Ce travail en étroite collaboration pendant ces trois années de thèse a été pour moi source d'une telle satisfaction qu'il m'est à présent difficile voire impossible de le remercier à sa juste valeur. Que ce soit pour ses immenses qualités scientifiques, pour sa pédagogie naturelle, pour sa gentillesse sans faille, pour sa disponibilité, monsieur le professeur Jaubert fut un directeur de thèse plus qu'exemplaire.

Je remercie également Fabrice Mutelet, qui a co-dirigé cette thèse, pour son soutien, pour nos fréquentes discussions, pour les conseils prodigués. Sa contribution au bon déroulement de cette thèse ne fait aucun doute et je l'en remercie.

Que madame le professeur Evelyne Neau et monsieur le professeur Xavier Joulia trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leur présence dans le jury m'honore.

Je souhaite également remercier chaleureusement monsieur le professeur Rafiqul Gani, qui a accepté de se déplacer du Danemark pour venir participer à mon jury de thèse.

Messieurs Christophe Coquelet et Patrice Paricaud m'ont également fait l'honneur d'être examinateurs lors de la soutenance de cette thèse. Nous nous sommes rencontrés à plusieurs reprises lors de différents séminaires, et messieurs Coquelet et Paricaud ont toujours manifesté un grand intérêt pour les travaux développés au cours de cette thèse. Je les en remercie vivement.

REMERCIEMENTS

Que messieurs Pierre Duchet-Suchaux et François Montel du groupe pétrolier Total, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'ensemble des moyens financiers mis à disposition pour mener à bien mes travaux de thèse. Je remercie également particulièrement monsieur Duchet-Suchaux d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également monsieur Laurent Avauillée du groupe Total de s'être déplacé pour venir assister à la soutenance et participer à la discussion ayant suivi ma présentation.

Je remercie à présent l'ensemble des membres du laboratoire que je n'ai pas encore cités, pour leur gentillesse, pour m'avoir immédiatement intégré parmi eux, pour leur soutien. Je pense bien entendu à Marie Blanchet, Nathalie Hubert, Dominique Petitjean, Mohammed Bouroukba, Jean-Charles Moïse, Hervé Simonaire, Jean-Bernard Bourdet. Je pense également à mes collègues de thèse successifs, Valérie Laine, Alexandre Préau, Alexandre Scondo, Junwei Qian, Wei Lu. Je remercie en particulier Stéphane Vitu pour nos nombreuses discussions et nos collaborations dans la constitution des banques de données.

Je pense enfin à ma voisine de bureau, Anne-Laure Revelli, à sa gentillesse naturelle, et je lui adresse le témoignage de ma profonde sympathie.

J'adresse à présent un merci tout particulier à Béatrice Lorson de la médiathèque pour son efficacité sans bornes dans le domaine de la recherche bibliographique.

Je remercie Alexis, Irène, Lucas, Sarah, Lucie et Hadrien d'être venus assister à ma soutenance. Cette marque d'amitié me va droit au cœur.

Merci également à Odile Bayart, ma chère professeur de physique de Math. Sup. qui a fait le déplacement depuis Paris pour venir me voir.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans citer ma famille dont la contribution à la bonne réussite de ces travaux fut majeure.

Commençons par mon frère, Yannick, dont la gentillesse et la disponibilité ont toujours été sans faille. Il ne saurait y avoir un problème mathématique qui lui résiste et j'espère vivement avoir de nouveau le plaisir de travailler avec lui.

Je remercie également mille fois ma chère, ma précieuse Mélanie pour son soutien inconditionnel au quotidien, qui a participé beaucoup plus qu'elle ne l'imagine à l'aboutissement de cette thèse. Je pense évidemment à mes parents qui ont œuvré avec acharnement pendant vingt-cinq ans pour me donner la chance de choisir des études qui me conviennent. Leur affection et leur soutien furent constants et sans failles.

Enfin, je remercie mes grands-parents pour leur amour, leur soutien. Je souhaite en particulier dédier ce manuscrit à ma grand-mère bien aimée.

Nancy, le 29 novembre 2008.

Romain Privat.

Liste des symboles

La plupart des symboles utilisés dans ce manuscrit sont présentés dans ce paragraphe.

Alphabet latin

Symbole	Signification	Unité
A	Energie de HELMHOLTZ totale	J
a	Energie de HELMHOLTZ molaire totale	$J \cdot mol^{-1}$
a^E	Energie de HELMHOLTZ molaire totale d'excès	$J \cdot mol^{-1}$
a_i	Paramètre a d'une équation d'état cubique du corps pur i	$kg \cdot m^5 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-2}$
a_i^*	Energie de HELMHOLTZ molaire du constituant i pur	$J \cdot mol^{-1}$
A_{kl}	Paramètre d'interaction entre groupes de la méthode PPR78	$J \cdot m^{-3}$
a_m	Paramètre a d'une équation d'état cubique des mélanges	$kg \cdot m^5 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-2}$
a^M	Energie de HELMHOLTZ molaire totale de mélange	$J \cdot mol^{-1}$
AC	Azéotrope critique	—
$ACPR$	Azéotrope critique à point de rebroussement	—
AP	Azéotrope corps pur	—
AS	Azéotrope point de selle	—
Az	Lieu des azéotropes homogènes	—
Az'	Biazéotrope (ou azéotrope bigène)	—
B	Point de BANCROFT	—
B_{kl}	Paramètre d'interaction entre groupes de la méthode PPR78	$J \cdot m^{-3}$

Suite du tableau page suivante.

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
b_i	Covolume du corps pur i	$m^3 \cdot mol^{-1}$
b_m	Covolume d'un mélange	$m^3 \cdot mol^{-1}$
c_P	Capacité calorifique molaire à pression constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
c_v	Capacité calorifique molaire à volume constant	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
E	Fonction d'excès des règles de mélange à compacité constante	$J \cdot mol^{-1}$
$ELLV$	Equilibre liquide-liquide-vapeur	—
ELV	Equilibre liquide-vapeur	—
f_i	Fugacité du constituant i dans un mélange	Pa
f_i^*	Fugacité du constituant i pur	Pa
G	Energie de GIBBS totale	J
g	Energie de GIBBS molaire totale	$J \cdot mol^{-1}$
g_i^*	Energie de GIBBS molaire du constituant i pur	$J \cdot mol^{-1}$
g_i^\bullet	Energie de GIBBS molaire du constituant i gaz parfait	$J \cdot mol^{-1}$
\bar{g}_i	Potentiel chimique du constituant i dans un mélange	$J \cdot mol^{-1}$
G^E	Energie de GIBBS totale d'excès	J
g^E	Energie de GIBBS molaire totale d'excès	$J \cdot mol^{-1}$
g_∞^E	Energie de GIBBS molaire totale d'excès sous pression infinie	$J \cdot mol^{-1}$
g_0^E	Energie de GIBBS molaire totale d'excès sous pression nulle	$J \cdot mol^{-1}$
G^M	Energie de GIBBS totale de mélange	J
g^M	Energie de GIBBS molaire totale de mélange	$J \cdot mol^{-1}$
H	Enthalpie	J
K_i	Coefficient de partage du constituant i : $K_i = y_i/x_i$	—
k_{ij}	Coefficient d'interactions binaires entre les molécules i et j	—
L_α	Phase liquide α	—
L_α^*	Phase liquide α en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
L_β	Phase liquide β	—
L_β^*	Phase liquide β en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
LPC	Lieu des points critiques	—
m	Paramètre de l'équation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG ou de PENG-ROBINSON qui tient compte de la taille de la molécule	—
\mathcal{N}_a	Nombre d'AVOGADRO	mol^{-1}
n_i	Quantité de matière du constituant i dans un mélange	mol
n_c	Nombre de constituants dans un mélange	—
P	Pression d'un fluide	Pa
$P3C$	Point tricritique	—
P_c	Pression critique	Pa

Suite du tableau page suivante.

Symbole	Signification	Unité
$PCTI$	Point critique terminal inférieur	—
$PCTS$	Point critique terminal supérieur	—
PHC	Point hypercritique	—
PRC	Point de rebroussement critique	—
$PRCD$	Point de rebroussement critique double	—
P_i^s	Pression de vapeur saturante du constituant i	Pa
Q	Chaleur	J
R	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Entropie	$J \cdot K^{-1}$
S_C	Entropie créée	$J \cdot K^{-1}$
t	Translation volumique dans une équation d'état cubique	$m^3 \cdot mol^{-1}$
T	Température d'un fluide	K
T_c	Température critique	K
$T_{éb,i}$	Température d'ébullition du constituant i	K
U	Energie interne	J
v	Volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
V	Phase vapeur	—
V	Volume total	m^3
V^*	Phase vapeur en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
v_c	Volume molaire critique	$m^3 \cdot mol^{-1}$
v^E	Volume molaire total d'excès	$m^3 \cdot mol^{-1}$
v_i^*	Volume molaire d'un constituant i pur	$m^3 \cdot mol^{-1}$
W	Travail	J
\mathbf{x}	Vecteur des fractions molaires des constituants d'un mélange	—
x_i	Fraction molaire globale du constituant i ou fraction molaire du constituant i dans la phase liquide	—
$x_{i,az}$	Fraction molaire azéotropique du constituant i	—
$x_{i,\alpha}^*$	Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide α en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
$x_{i,\beta}^*$	Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide β en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
$x_{i,c}$	Fraction molaire critique du constituant i	—
y_i	Fraction molaire du constituant i dans une phase vapeur	—
y_i^*	Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur en équilibre liquide-liquide-vapeur	—
z	Facteur de compressibilité molaire $\left(z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}\right)$	—
z_c	Facteur de compressibilité molaire critique	—
z_{RA}	Facteur de compressibilité molaire de RACKETT	—

Alphabet grec

Symbole	Signification	Unité
α	Fonction de la température dans le paramètre a d'une équation d'état cubique	—
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i	—
δ	Distance au plan tangent	$J \cdot mol^{-1}$
δ_i	Paramètre de solubilité de l'équation d'état : $\delta_i = \sqrt{a_i}/b_i$	$J^{1/2} \cdot m^{-3/2}$
$\Delta_{vap}H$	Enthalpie molaire de vaporisation	$J \cdot mol^{-1}$
η	Compacité	—
η_0	Compacité liquide sous pression nulle	—
η_c	Compacité critique	—
κ_T	Coefficient de compressibilité isotherme	Pa^{-1}
μ_i	Potentiel chimique du constituant i	$J \cdot mol^{-1}$
φ_i^*	Coefficient de fugacité d'un corps pur i	—
φ_i	Coefficient de fugacité du constituant i dans un mélange	—
ω_i	Facteur acentrique du constituant i	—
Ω_a	Constante intervenant dans le paramètre a d'une équation d'état cubique	—
Ω_b	Constante intervenant dans le paramètre b d'une équation d'état cubique	—

Indices et exposants

Symbole	Signification
•	Gaz parfait
*	Fluide pur
ath	Athermique
c	Critique
E	Grandeur d'excès
éc	Grandeur d'écart au gaz parfait de même température et même volume molaire que la grandeur réelle
F	Phase fluide
FF	Fluide-fluide
G	Phase vapeur
L	Phase liquide
LL	Liquide-liquide
LLV	Liquide-liquide-vapeur
LV	Liquide-vapeur
M	Grandeur de mélange (à température et pression constantes)
M,V	Grandeur de mélange (à température et volume constants)
rés	Résiduel (écart à l'athermicité)

Introduction

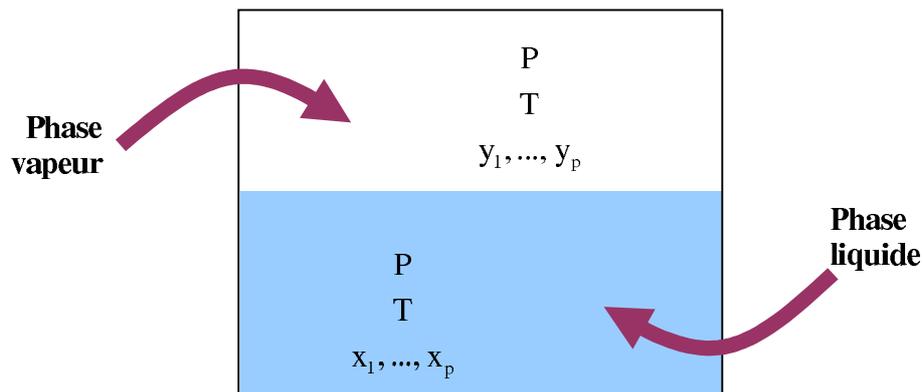
L'étude effectuée au cours de ce travail de thèse a pour but ultime la conception d'un modèle thermodynamique puissant, permettant de prédire avec la plus grande précision possible les comportements de mélanges extrêmement complexes : les fluides pétroliers.

Pour y parvenir, il est nécessaire de mener de nombreuses études annexes telles que la détermination de l'expression théorique du modèle, la collecte du plus grand nombre possible de données expérimentales relatives au comportement thermodynamique des fluides concernés par l'étude principale, le calcul précis des équilibres de phases à l'aide d'algorithmes performants et rapides, la mise en œuvre de procédures mathématiques efficaces de régression des paramètres du modèle, etc.

Toutefois, au-delà de ces considérations, rien n'est possible sans une parfaite compréhension des comportements que l'on cherche à modéliser. Il est donc nécessaire, pour mener à bien ce travail, de s'intéresser en premier lieu aux bases théoriques de l'étude du comportement des mélanges thermodynamiques fluides.

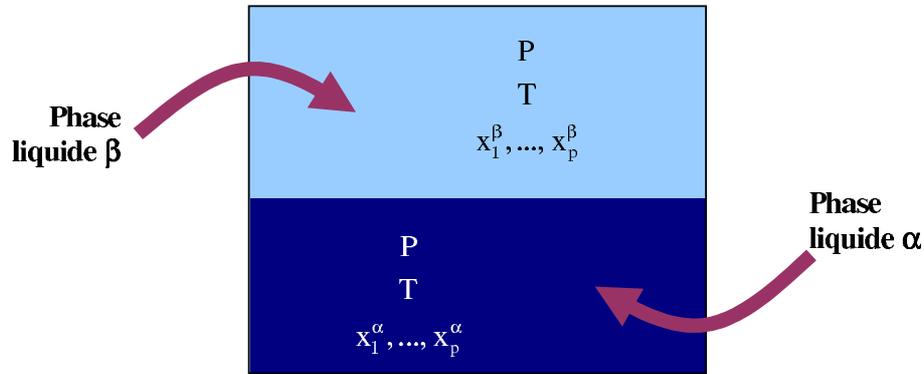
Les équilibres thermodynamiques entre phases sont donc au centre de la problématique. Il existe principalement trois différentes sortes d'équilibres observés expérimentalement avec les systèmes multiconstituants :

- les équilibres liquide - vapeur :



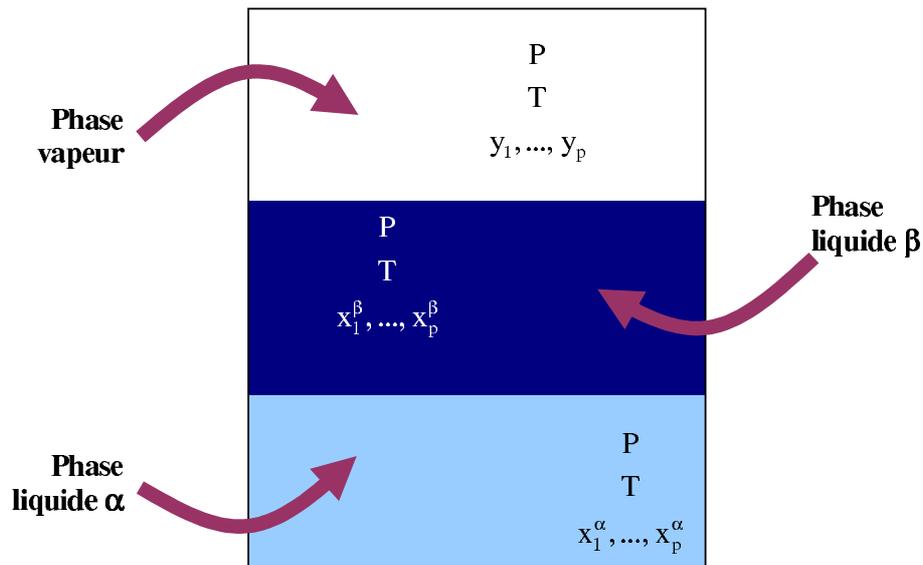
où P désigne la pression des deux phases, T , la température des deux phases, x_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide et y_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

- les équilibres liquide - liquide :



avec x_i^α , la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide α et x_i^β , la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide β .

- les équilibres liquide - liquide -vapeur :



Pour qu'un système fermé polyphasique soit en équilibre, il est nécessaire :

- qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur au sein du système. Ceci implique que la température, qui est la force motrice du transfert de chaleur, soit uniforme dans tout le système.
- qu'il n'y ait pas d'échange de travail volumique entre les phases, ou autrement dit, que la pression (la force motrice du transfert de travail volumique) soit uniforme dans le système.
- qu'il n'y ait pas d'échange de matière entre les phases. Par conséquent, les potentiels chimiques μ_i (aussi noté \bar{g}_i) des constituants i (force motrice du transfert de matière) doivent être uniformes dans tout le système polyphasique.

En résumé, les conditions d'équilibre entre les phases $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_n$, de compositions respectives $\mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2, \dots, \mathbf{z}_n$ s'écrivent pour chaque constituant i :

$$\mu_{i,\Pi_1}(T,P,\mathbf{z}_1) = \mu_{i,\Pi_2}(T,P,\mathbf{z}_2) = \dots = \mu_{i,\Pi_n}(T,P,\mathbf{z}_n) \quad (1)$$

Cette condition nécessaire (mais non suffisante) d'équilibre est à la base de la compréhension des diagrammes de phases. Elle explique par exemple pourquoi dans un diagramme de phases isotherme d'un système binaire, un équilibre diphasique est représenté par une ligne d'équilibre tandis que dans le plan (P, T) , le même équilibre sera représenté par un unique point.

L'un des aspects non négligeables de mon travail de thèse a donc consisté à étudier en grand détail, les nombreuses illustrations de l'équilibre multiphasique sur des systèmes binaires soumis à des conditions de température et de pression très variées. Toujours dans le but de comprendre les phénomènes physiques et les procédures de calcul de ces phénomènes à partir d'un modèle thermodynamique, l'étude approfondie de la stabilité des phases, étroitement liée à la notion d'équilibre, fut entreprise. La condition d'uniformité des potentiels chimiques étant satisfaite, il faut alors s'assurer que les phases en présence soient stables pour définir un état d'équilibre.

Une fois ce travail préliminaire effectué, il fut alors possible d'entamer le développement du modèle de contributions de groupes PPR78 en ajoutant quatre nouveaux groupes à la méthode, groupes permettant, en association avec les précédents, de représenter tous les fluides pétroliers (ou presque).

Voici donc le plan de l'étude qui suit :

- le premier chapitre intitulé « La classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT » présente la méthodologie utilisée pour étudier le comportement thermodynamique global des systèmes binaires. La classification quasi-exhaustive de ces comportements est présentée en détail.
- dans un second chapitre, « De l'équation d'état de VAN DER WAALS au modèle PPR78 », l'état de l'art des équations d'état cubiques est discuté, de l'équation originelle, celle de VAN DER WAALS, jusqu'aux modèles sophistiqués récemment mis au point. Les bases théoriques du modèle PPR78 sont posées, en particulier l'établissement des règles de mélanges choisies.
- le modèle étant explicité, le comportement des systèmes binaires et l'évolution des diagrammes de phases ayant été présentés, on peut alors exposer dans le troisième chapitre, nommé « Calcul des diagrammes d'équilibre de phases », les procédures de calcul utilisées pour construire les différents diagrammes de phases et effectuer les calculs d'équilibre au sens large, à partir du modèle PPR78. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la stabilité thermodynamique qui tient une place primordiale dans le calcul des diagrammes.
- le quatrième chapitre, « Extension du modèle PPR78 par ajout des groupes dioxyde de carbone, azote, sulfure d'hydrogène et sulfhydryle » présente la procédure mise en œuvre pour développer le modèle de contributions de groupes PPR78. Celle-ci se base sur l'étude des équilibres entre phases des systèmes binaires. Cette extension passe par l'ajout de quatre groupes supplémentaires qui viennent compléter les groupes déjà présents dans la méthode et ainsi permettre l'étude des fluides pétroliers.
- enfin, le modèle PPR78 est utilisé de manière purement prédictive pour représenter les mélanges multiconstituants de type fluide pétrolier. Un large aperçu des capacités prédictives du modèle est proposé dans un cinquième chapitre intitulé « Modélisation des fluides pétroliers à partir du modèle PPR78 ».

La classification de Van Konynenburg et Scott

Introduction

En 1968, Peter Henry VAN KONYNENBURG, sous la direction de Robert L. SCOTT, présente dans son manuscrit de thèse [1] une étude des équilibres entre phases fluides des mélanges binaires à partir de l'équation d'état de VAN DER WAALS. Pour chacun des systèmes étudiés, il porte une attention toute particulière au lieu des points critiques binaires ainsi qu'aux lignes triphasiques et azéotropiques.

A partir de ses observations, il tente de classer les mélanges binaires suivant leur comportement en traçant dans le plan (Pression, Température) les lignes critiques, azéotropiques et triphasiques. Cette étude lui permet de distinguer principalement cinq catégories de mélanges binaires qu'il appelle : type I, type II, type III, type IV et type V.

Bien que la plupart de ces types aient déjà été expérimentalement identifiés dans le passé (voir l'historique des chapitres 6 et 7 de [2]), l'originalité du travail de VAN KONYNENBURG et SCOTT [1, 3, 4] est de proposer pour la première fois une classification à peu près exhaustive des mélanges binaires à partir de certains phénomènes censés les caractériser.

L'équation de VAN DER WAALS utilisée pour calculer les différents types n'a pas été choisie par hasard. R. L. SCOTT explique [3] que cette équation présente deux gros avantages : d'une part, elle est qualitativement très intéressante puisqu'elle permet de représenter presque tous les phénomènes d'équilibre de phases possibles, d'autre part, son formalisme relativement simple permet une résolution analytique des équations. Son inconvénient majeur reste bien entendu sa faible capacité à bien représenter quantitativement ces mêmes phénomènes.

Il est à noter que les diagrammes qui seront déclarés de type VI par la suite, bien que déjà connus en 1968, n'apparaissent pas dans la classification. Ceci vient du fait que l'équation de VAN DER WAALS ne permet pas de les représenter [3, 4].

A la suite de ce travail, la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT a été universellement adoptée par la communauté des thermodynamiciens des fluides [5], [6, chap. 12]. Par ailleurs, certaines tentatives de modification de la classification originale, par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) notamment [7], n'ont jamais vraiment abouti.

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu exhaustif de cette classification et d'expliquer les principes généraux utiles à la compréhension du comportement thermodynamique des systèmes binaires. Toutes les figures représentées ont été calculées à partir de programmes mis au point au cours de cette thèse.

I.1 Cartes d'identité des mélanges binaires

Afin de comprendre la manière suivant laquelle VAN KONYNENBURG et SCOTT ont classifié les mélanges binaires, il convient tout d'abord d'effectuer quelques rappels sur la règle des phases de GIBBS.

I.1.1 La règle des phases de GIBBS

La **variance** d'un système thermodynamique peut être définie de la sorte :

Définition : Variance

La variance ν , aussi appelée nombre de degrés de liberté, est le nombre de variables intensives propres à l'une des phases^a, qu'il est nécessaire de fixer pour définir l'état intensif de chacune des phases, c'est-à-dire pour que toutes les autres variables intensives de chacune des phases en équilibre prennent une valeur définie (généralement unique, mais pas toujours).

La variance est une grandeur positive ou nulle.

^a. ce qui exclut les variables intensives globales si le système est polyphasique.

Corrolaire : La variance est la différence entre le nombre de variables n_v caractérisant l'état intensif de chacune des phases, et le nombre de relations mathématiques n_r liant ces variables :

$$\nu = n_v - n_r \tag{I.1}$$

Afin de comprendre le sens physique de la variance, on considère un système binaire à l'équilibre liquide-vapeur :

<p>Phase vapeur :</p> <p>Pression et température : P et T.</p> <p>Fractions molaires : $y_1, y_2 = 1 - y_1$.</p> <p>Enthalpie molaire : h_G.</p> <p>Entropie molaire : s_G.</p> <p>Energie de GIBBS molaire : g_G, etc.</p>
<p>Phase liquide :</p> <p>Pression et température : P et T.</p> <p>Fractions molaires : $x_1, x_2 = 1 - x_1$.</p> <p>Enthalpie molaire : h_L.</p> <p>Entropie molaire : s_L.</p> <p>Energie de GIBBS molaire : g_L, etc.</p>

Ce système peut être décrit à partir de $n_v = 4$ variables intensives des phases, par exemple P , T , x_1 , la fraction molaire du premier constituant dans la phase liquide, y_1 , la fraction molaire du premier constituant dans la phase gaz. Toutes les autres grandeurs peuvent s'exprimer en fonction de ces quantités : les fractions molaires du second constituant dans les phases liquide et vapeur : $x_2 = 1 - x_1$, $y_2 = 1 - y_1$, l'enthalpie molaire de la phase liquide : $h_L(T, P, x_1)$, l'entropie molaire de la phase gaz $s_G(T, P, y_1)$, etc.

L'équilibre entre les deux phases est traduit par deux équations et s'écrit en terme de potentiel chimique :

$$\mu_{1,L} = \mu_{1,G} \quad \text{et} \quad \mu_{2,L} = \mu_{2,G}$$

Le potentiel chimique de chaque constituant peut s'exprimer comme une fonction de T , P et de la composition. Les deux relations écrites ci-dessus sont donc des relations entre les variables T , P , x_1 et y_1 . Ces 4 variables sont donc soumises à $n_r = 2$ relations.

La variance du système vaut finalement : $\nu = n_v - n_r = 2$. On doit donc fixer deux variables intensives parmi T , P , x_1 , y_1 , s_L , s_G , h_L , h_G , etc. pour caractériser l'état intensif du système binaire diphasique liquide-vapeur.

Application au cas des systèmes multiconstituants polyphasiques

- Considérons un système de n constituants au sein duquel π phases sont en équilibre. L'état intensif d'un tel système peut être représenté par $n_v = 2 + \pi(n - 1)$ variables : la pression P , la température T et $(n - 1)$ fractions molaires¹ pour chacune des π phases.
- Par ailleurs, la condition d'équilibre entre phases impose l'uniformité des potentiels chimiques $\mu_{i,K}$ des constituants i (pour $i \in \llbracket 1; n \rrbracket$) dans les phases K (pour $K \in \llbracket 1; \pi \rrbracket$) :

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,\pi}, \text{ pour } i \in \llbracket 1; n \rrbracket \quad (\text{I.2})$$

soit un total de $n(\pi - 1)$ relations. Les potentiels chimiques étant exprimables en fonction des n_v variables intensives des phases précédemment mentionnées, ces $n(\pi - 1)$ relations lient donc ces n_v variables.

On note r , le nombre de relations supplémentaires auxquelles les n_v variables sont susceptibles d'être soumises (relations liées à une éventuelle azéotropie, à un état critique, etc.).

Le nombre de relations mathématiques liant les variables intensives des phases est donc :

$$n_r = (\pi - 1)n + r$$

- En vertu de l'équation (I.1), la variance d'un système multiconstituant et polyphasique vaut :

$$\boxed{\nu = 2 + n - \pi - r} \quad (\text{I.3})$$

L'équation (I.3) constitue la **règle des phases de GIBBS**.

Exemple :

Considérons un système binaire ($n = 2$) critique. Au niveau d'un point critique, deux phases en équilibre ont fusionné de sorte qu'il n'en reste plus qu'une ($\pi = 1$); le point critique impose également l'existence de deux relations supplémentaires entre les variables intensives T_c (température critique), P_c (pression critique) et $x_{1,c}$ (fraction molaire critique du constituant 1) à travers l'annulation des dérivées seconde et troisième de l'énergie de GIBBS molaire par rapport

1. On rappelle que : $x_{n,K} = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_{i,K}$, avec $x_{i,K}$, la fraction molaire en constituant i dans la phase K .

à la composition : $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0$ et $\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0$ donc $r = 2$.

La variance d'un tel système est donc $\nu = 1$.

Corrolaire n°1 : Variance maximale d'un système.

La variance sera maximale si le nombre de relations supplémentaires r est minimal, c'est-à-dire nul et si le nombre de phases π du système est minimal, c'est-à-dire égal à 1. Par conséquent :

$$\nu_{\max} = n + 1 \tag{I.4}$$

Cette équation renseigne sur la dimension de l'espace nécessaire à la représentation du diagramme de phases complet d'un système renfermant n constituants.

Ainsi, pour un corps pur, $n = 1$ et $\nu_{\max} = 2$, l'intégralité du diagramme de phases devra être représentée dans un espace à deux dimensions, par exemple (P, T) ; pour un système binaire, $n = 2$ et $\nu_{\max} = 3$, le diagramme de phases global devra être représenté dans un espace à trois dimensions, par exemple (P, T, x_1) (où x_1 désigne la fraction molaire du constituant 1 dans l'une des phases) etc.

Corrolaire n°2 : Nombre maximal possible de phases d'un système.

De l'équation (I.3), on déduit que le nombre de phases en présence sera maximal lorsque la variance ν sera minimale c'est-à-dire égale à zéro et lorsque le nombre de relations supplémentaires r sera minimal, c'est-à-dire nul. Par conséquent :

$$\pi_{\max} = n + 2 \tag{I.5}$$

Cette relation nous apprend donc qu'un corps pur ($n = 1$) peut au maximum donner naissance à un équilibre triphasique; un système binaire ($n = 2$) peut au maximum engendrer un équilibre tétraphasique, etc.

Le tableau I.1 ci-après décompose le calcul de la variance pour différentes solutions unaires et binaires (i.e. à un et à deux constituants).

Remarque importante :

La variance peut être vue comme le nombre de variables intensives à fixer pour complètement définir l'état intensif d'une solution. Autrement dit, la variance indique la nature du lieu sur lequel se situe le point représentatif de la solution dans l'espace $(T, P, x_1, \dots, x_{n-1})$.

Pour illustrer cette remarque, prenons l'exemple d'une solution binaire diphasique liquide-vapeur. Celle-ci possède une variance égale à 2 ($n = 2, \pi = 2, r = 0$). Cela signifie qu'il faut fixer deux variables intensives des phases pour caractériser complètement l'état intensif de la solution liquide-vapeur.

Comme expliqué précédemment, la solution peut être représentée par 4 variables intensives des phases, par exemple : P, T, x_1 et y_1 liées par deux relations entre les potentiels chimiques des constituants dans chacune des deux phases. Deux variables parmi ces quatre doivent donc être fixées. La valeur des deux autres dépend alors de celle des deux premières. Autrement dit, sur ces quatre variables, deux d'entre elles peuvent être exprimées en fonction des deux autres; par exemple : $x_1(P, T)$ et $y_1(P, T)$.

Par conséquent, le lieu de toutes les solutions diphasiques liquide-vapeur d'un système binaire

peut être représenté par des surfaces (ou nappes) d'équations $x_1(P, T)$ et $y_1(P, T)$.

La figure I.1 ci-après montre les nappes $x_1(P, T)$ (en rouge) et $y_1(P, T)$ (en vert) dans l'espace (P, T, x_1) d'un système binaire donné. Ces nappes représentent les états intensifs de la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur pour le binaire considéré. Elles délimitent le domaine diphasique qui est compris entre ces deux nappes.

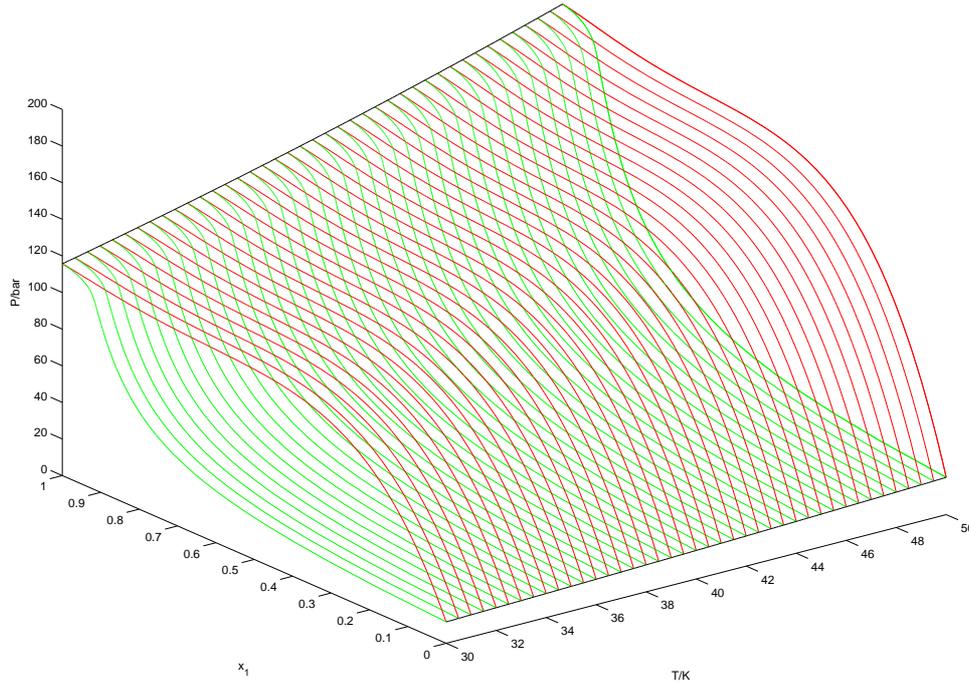


FIGURE I.1 – Surfaces $x_1(P, T)$ (en rouge) et $y_1(P, T)$ (en vert) représentatives des états intensifs des phases liquide et vapeur en équilibre d'un système binaire.

Remarque :

La variance est donc la dimension des lieux représentant les états intensifs des phases dans l'espace $(P, T, x_1, \dots, x_{n-1})$.

Il faut cependant rester prudent sur la signification de la variance. Par exemple, dans le cas d'un équilibre diphasique, elle n'indique en aucun cas la dimension du lieu représentant toutes les solutions diphasiques (qui sur la figure I.1 correspond au volume compris entre les deux nappes). Prenons un autre exemple : celui du corps pur ($n = 1$) en équilibre liquide-vapeur ($\pi = 2$). L'intégralité du diagramme de phases du corps pur peut être représentée dans un espace de dimension $\nu_{max} = 2$. La variance d'un constituant pur en équilibre diphasique est $\nu = 1$. Ceci paraît évident lorsque l'on observe la courbe de pression de vapeur dans le plan (P, T) . En revanche, dans le plan (P, v) ($v =$ volume molaire), le domaine diphasique est une surface comprise entre une courbe de bulle et une courbe de rosée. La variance indique que le lieu des états intensifs du liquide en équilibre avec la vapeur est de dimension 1. Autrement dit, la variance renseigne sur la dimension du lieu des points de bulle et des points de rosée qui forment deux courbes dans le plan (P, v) ce qui correspond bien à une variance égale à 1. Cette différence entre les représentations dans les plans (P, T) et (P, v) vient du fait que P et T sont des grandeurs intensives communes aux deux phases, contrairement à v .

Conséquence : les lieux caractéristiques des solutions de variance 3 sont des volumes, ceux des solutions de variance 2 sont des surfaces. Une solution de variance 1 est représentée sur une ou plusieurs courbes et une solution de variance nulle est représentée par un ou plusieurs points.

On désigne par x_1 , la composition du constituant 1 dans une phase.

Nature de la solution	π	r	Variance ν	Type de représentation dans l'espace (P, T, x_1)	Exemple(s)
-----------------------	-------	-----	----------------	--	------------

Corps purs : $n = 1$

Solution monophasique	1	0	2	Surface	$S / L / V$
Solution diphasique	2	0	1	Courbe $P(T)$	LV, SV, SL
Solution de BANCROFT ²	2	1	0	Point	-
Solution critique	1	2	0	Point	$L = V$
Solution triple ³	3	0	0	Point	SLV

Systèmes binaires : $n = 2$

Solution monophasique	1	0	3	Volume	$S / L / V$
Solution diphasique	2	0	2	Surface $x_{1,\alpha}(P, T), x_{1,\beta}(P, T)$	LV, LL
Solution triphasique	3	0	1	3 courbes : $x_{1,\alpha}[P(T)], x_{1,\beta}[P(T)], x_{1,\gamma}[P(T)]$	LLV, SLV
Solution tétraphasique	4	0	0	4 points à mêmes T et P	$SLLV$
Solution critique	1	2	1	Courbe $x_{1,c}[P(T)]$	$L_\alpha = L_\beta, L = V$
Solution azéotropique	2	1	1	Courbe $x_{1,az}[P(T)]$	-
Solution azéotropique critique	1	3	0	1 seul point	-
Solution critique terminale ⁴	3	1	0	2 points à mêmes T et P	$L_\alpha L_\beta = V, L_\alpha = L_\beta V$

TABLE I.1 – Variances de diverses solutions

2. solution associée à un point de BANCROFT.
3. solution associée à un point triple.
4. solution associée à un point critique terminal.

I.1.2 Représentation du comportement global des systèmes binaires

Dans son manuscrit de thèse [1], P.H. VAN KONYNENBURG prouve qu'une excellente représentation des binaires peut être obtenue dans un espace à deux dimensions bien que la règle des phases de GIBBS impose en toute rigueur, une représentation dans un espace à trois dimensions pour ce type de systèmes. C'est la naissance de diagrammes synthétiques permettant une représentation globale du comportement des systèmes binaires. Nous les appellerons par la suite **diagrammes d'équilibre de phases globaux**⁵ (ou D.E.P.G. en abrégé).

L'idée de VAN KONYNENBURG est d'utiliser le plan (Pression, Température)⁶ et de n'y représenter que les lieux de variances 0 et 1, qui témoignent de l'ensemble des caractéristiques du système binaire et qui permettent, comme nous le verrons par la suite, de se faire une idée très précise de son comportement. C'est en particulier grâce à ce type de représentation que VAN KONYNENBURG et SCOTT parviennent à élaborer leur classification [1, 3, 4]. C'est pourquoi, de tels diagrammes s'apparentent à de véritables *cartes d'identité* des systèmes binaires.

Remarque importante n°1 :

Bien que VAN KONYNENBURG et SCOTT [1] aient initialement choisi de représenter les D.E.P.G. dans le plan (Pression, Température), il est à noter que ce type de diagrammes peut être représenté dans n'importe quel autre plan dont l'abscisse et l'ordonnée sont des variables intensives représentatives des phases.

On peut par exemple choisir l'un des plans suivants pour représenter les diagrammes d'équilibre de phases globaux : (Température, Composition); (Pression, Composition); (Volume molaire, Composition), (Pression, Volume molaire), etc.

Remarque importante n°2 :

Bien que l'on se contente souvent de représentations dans le plan (Pression, Température) pour les diagrammes d'équilibre de phases globaux, il est en toute rigueur nécessaire, comme l'indique la règle des phases de GIBBS, d'utiliser deux diagrammes pour accéder à la totalité de l'information : on peut par exemple utiliser conjointement le plan (Pression, Température) et le plan (Température, Composition). Ces deux plans réunis sont équivalents à l'utilisation de l'espace de représentation (Pression, Température, Composition) pour remonter au comportement du système binaire.

Éléments principaux représentés sur les D.E.P.G.

Les éléments qui doivent impérativement être représentés (s'ils existent) sur ces diagrammes sont les suivants :

- lieu(x) des points critiques binaires (liquide-liquide, liquide-vapeur, etc.),
- points critiques des corps purs,
- lignes triphasiques (liquide-liquide-vapeur, solide-liquide-vapeur, etc.),
- ligne azéotropique,
- point critique terminal,
- azéotrope critique,

5. M. CISMONDI et M.L. MICHELSEN parlent de *Global Phase Equilibrium Diagrams* dans [8]

6. Bien qu'en réalité, Johannes Petrus KUENEN, de l'école Hollandaise, ait déjà initié cette pratique dès 1894.

- courbes de pression de vapeur saturante [pour les D.E.P.G. dans les plans (Pression, Température), (Pression, volume molaire), etc.],
- point de Bancroft.

Les enveloppes de phases à composition donnée⁷ qui représentent le lieu des points de bulle et de rosée de composition donnée, peuvent également être incluses sur les D.E.P.G.⁸.

I.2 Représentation des diagrammes de phases globaux

A titre d'exemple, un D.E.P.G. est représenté ci-après dans l'espace (Pression P , Température T , Composition x_1).

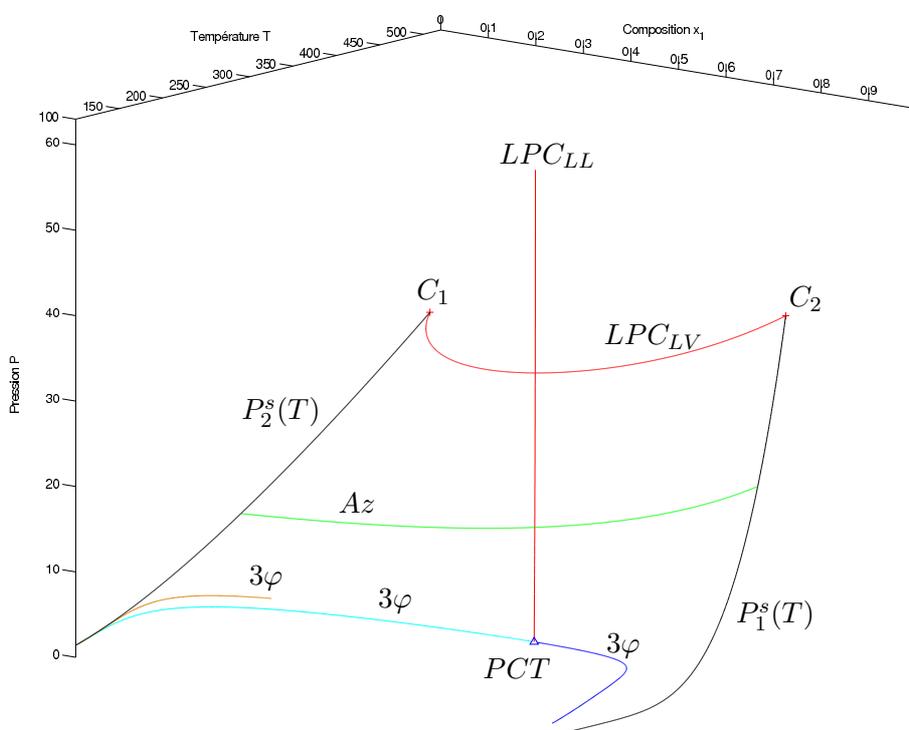


FIGURE I.2 – Représentation d'un diagramme de phases global dans l'espace (P, T, x_1) . C_1 et C_2 : points critiques des corps purs 1 et 2. $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. Az : ligne azéotrope du mélange binaire $\{1 - 2\}$. LPC_{LV} et LPC_{LL} : lieux des points critiques liquide-vapeur et liquide-liquide du mélange binaire $\{1 - 2\}$. PCT : point critique terminal des lignes triphasiques. 3φ : lignes triphasiques liquide-liquide-vapeur.

L'utilisation d'un espace à trois dimensions pour représenter les D.E.P.G. est peu courante car peu pratique. On lui préfère généralement l'utilisation de projections dans deux plans de l'espace, dont la lecture est bien plus facile et qui permettent de conserver la totalité de l'information du graphe en trois dimensions.

Par exemple, le diagramme de la figure I.2 dans l'espace (Pression P , Température T , Composition x_1) peut être troqué contre une projection dans le plan (Pression P , Température T) et une projection dans le plan (Température T , Composition x_1) comme illustré par la figure I.3.

7. appelées également *isopleths* en anglais

8. La variance de ces systèmes est $\nu = 1$ [avec $\pi = 2$ (2 phases) et $r = 1$ (composition constante)]

Ainsi, par lecture des deux projections (P, T) et (T, x_1) de la figure I.3, on peut retrouver toute l'information (P, T, x_1) contenue dans la figure I.2.

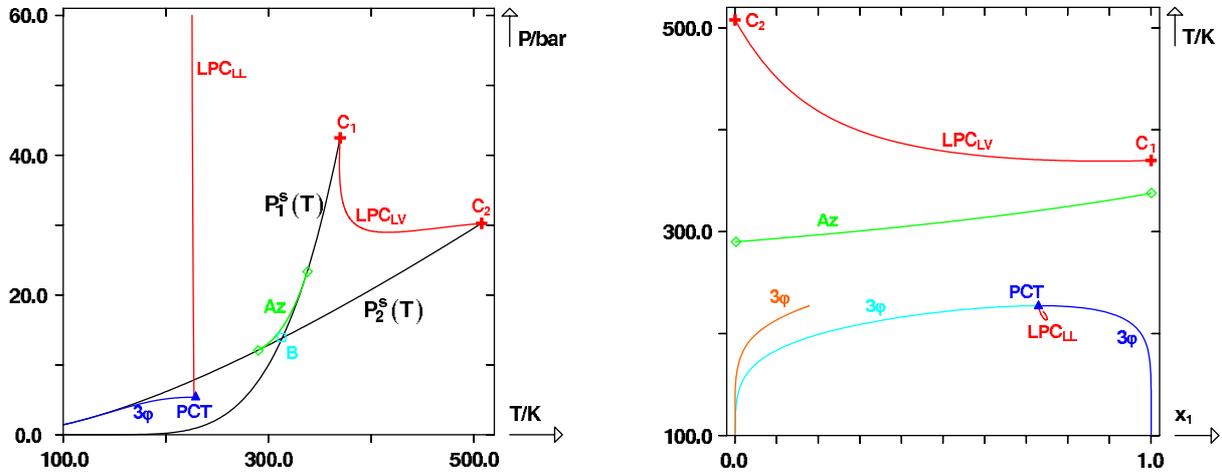


FIGURE I.3 – Projections d'un D.E.P.G. dans les plans (P, T) et (T, x_1) . C_1 et C_2 : points critiques des corps purs 1 et 2. $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. Az : ligne azéotrope du mélange binaire $\{1-2\}$. LPC_{LV} et LPC_{LL} : lieux des points critiques liquide-vapeur et liquide-liquide du mélange binaire $\{1-2\}$. PCT : point critique terminal. 3ϕ : ligne triphasique liquide-liquide-vapeur.

Sur ces diagrammes, seuls les équilibres monovariants ($\nu = 1$) et non-variants ($\nu = 0$) sont reportés car ils représentent les principales caractéristiques du système binaire. Par conséquent, les détails concernant les équilibres diphasiques ne peuvent pas y être lus. Pour y accéder, on peut par exemple effectuer des coupes isothermes ou isobares et tracer pour celles-ci les diagrammes de phases complets.

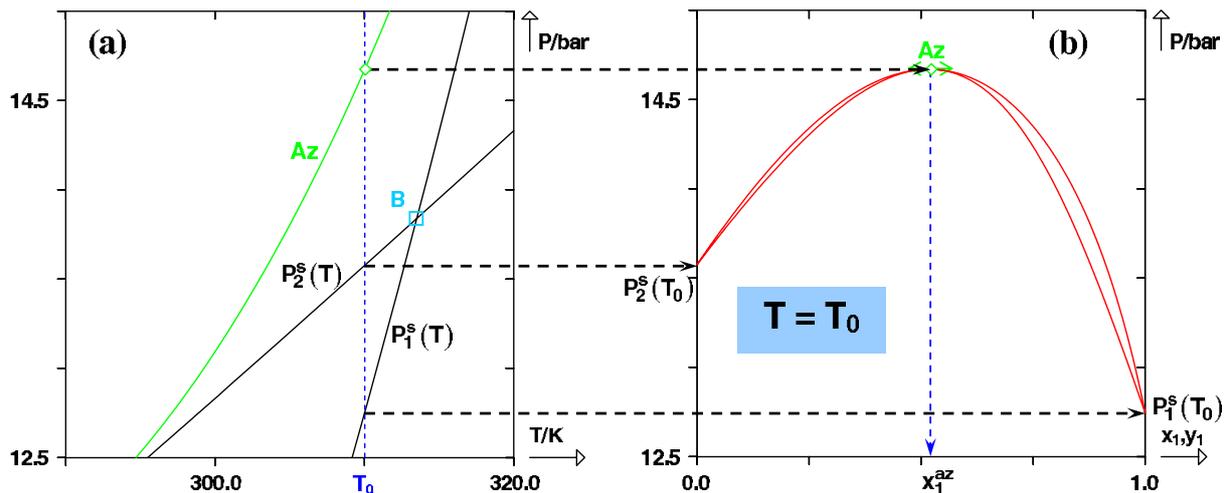


FIGURE I.4 – Représentation d'une coupe isotherme à $T = T_0$ sur un D.E.P.G.(a) et du diagramme de phases isotherme correspondant (b). $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. Az : ligne azéotrope du mélange binaire $\{1-2\}$. B : point de BANCROFT du mélange binaire $\{1-2\}$.

C'est ce qu'illustre la figure I.4. La sous-figure I.4(a) représente une partie du D.E.P.G. dans

le plan (P, T) de la figure I.3(a). Sur la sous-figure I.4(b), le diagramme de phases complet est représenté. On constate que seules certaines caractéristiques de ce diagramme peuvent être déduites du D.E.P.G. ; en l'occurrence, l'azéotrope et les points d'attache des corps purs en $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$.

Les courbes de pression de vapeur saturante sont associées aux constituants purs et correspondent à des compositions égales à 0 ou 1. Leurs représentations dans le plan (T, x_1) sont donc des droites verticales d'équations $x_1 = 0$ pour le constituant 2 et $x_1 = 1$ pour le constituant 1. Pour cette raison, les courbes de pression de vapeur saturante ne figurent que dans le plan (P, T) des D.E.P.G.

Pour des raisons similaires, les points de BANCROFT qui, on le rappelle, matérialisent l'intersection entre deux courbes de pression de vapeur saturante dans le plan (P, T) ne sont pas représentés dans le plan (T, x_1) .

L'équilibre triphasique quant à lui, est représenté par trois courbes dans l'espace (P, T, x_1) (chaque courbe représente l'une des trois phases en équilibre). Pour une température donnée, les trois phases en équilibre ont trois compositions différentes (dans le cas général) mais obligatoirement la même pression. C'est pour cela qu'on le représente par une seule courbe dans le plan (P, T) tandis que dans le plan (T, x_1) , on le représente par trois courbes.

Sur la figure I.5 ci-après, on illustre le fait qu'à un point LLV de la ligne triphasique dans le plan (P, T) correspondent trois points V, L_α et L_β dans le plan (T, x_1, y_1) .

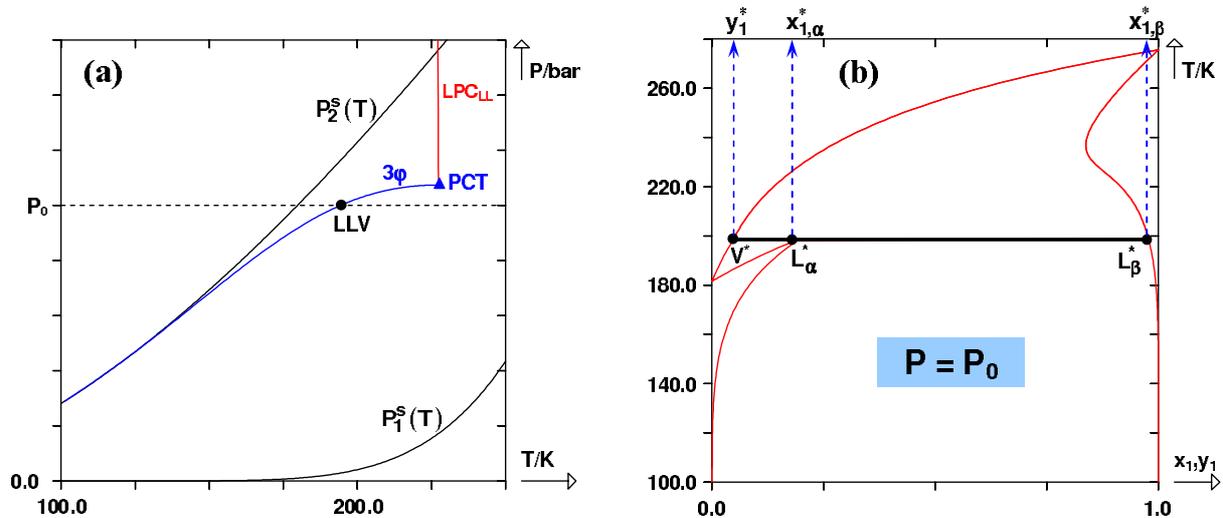


FIGURE I.5 – (a) extrait du D.E.P.G. de la figure I.3 au niveau de la ligne triphasique et coupe isobare à $P = P_0$. (b) Diagramme de phases isobare à $P = P_0$. $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. LPC_{LL} : lieu des points critiques liquide-liquide du mélange binaire $\{1-2\}$. PCT : point critique terminal des lignes triphasiques liquide-liquide. 3ϕ : ligne triphasique liquide-liquide-vapeur.

Les lieux des points critiques et les lignes azéotropiques sont tous deux représentés par une seule courbe dans chacun des plans possibles pour le D.E.P.G.

A titre d'exemple, on peut regarder la figure I.6(b) qui montre un point critique dans un diagramme de phases isotherme (P, x_1, y_1) . Sa représentation sur le D.E.P.G. dans le plan (P, T) est montrée sur la figure I.6(a). Pour obtenir un D.E.P.G. dans le plan (P, x_1) , il suffit de reporter le point critique de la sous-figure (b) ainsi que tous les autres points critiques $(x_{1,c}, P_c)$ existant.

Les points critiques terminaux (PCT) qui sont représentés par un seul point dans le plan

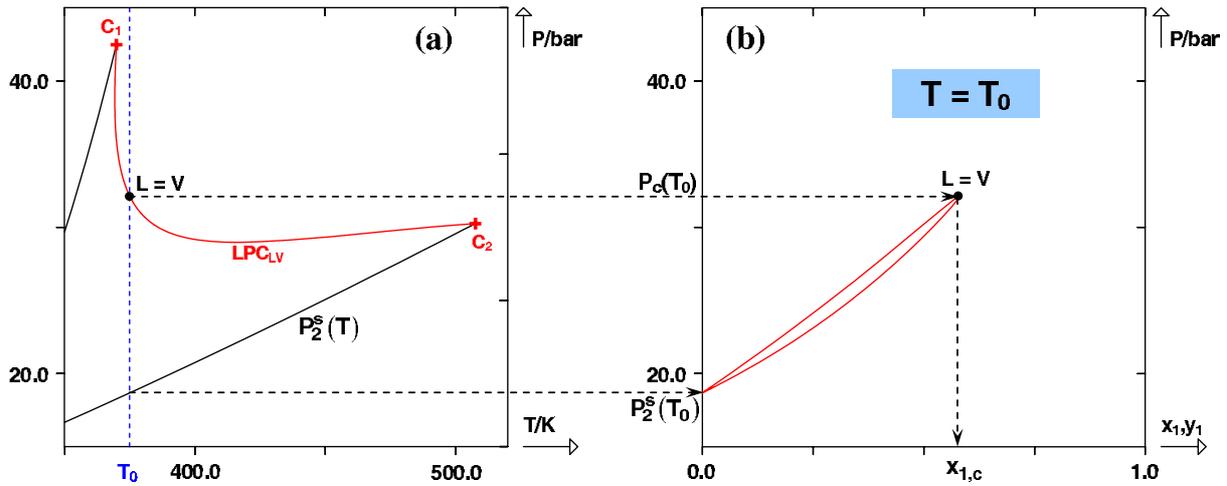


FIGURE I.6 – (a) extrait du D.E.P.G. de la figure I.3 au niveau du lieu des points critiques liquide-vapeur et coupe isotherme à $T = T_0$. (b) Diagramme de phases isotherme à $T = T_0$. $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. LPC_{LV} : lieu des points critiques liquide-vapeur du mélange binaire $\{1 - 2\}$. $L = V$: point critique à $T = T_0$ du mélange binaire $\{1 - 2\}$.

(P, T) sont représentés par un seul point dans le plan (T, x_1) : un point critique résultant de la fusion entre deux phases LL ou LV. Ce point critique est associé à un point représentatif de la seconde phase en équilibre avec la phase critique.

Ceci peut être vu sur la figure I.7 ci-après. Le Diagramme de phases isobare à la pression du PCT a été représenté sur le volet (b) de la figure. Il montre la phase critique ($L_\alpha = L_\beta$) en équilibre avec une phase vapeur (V).

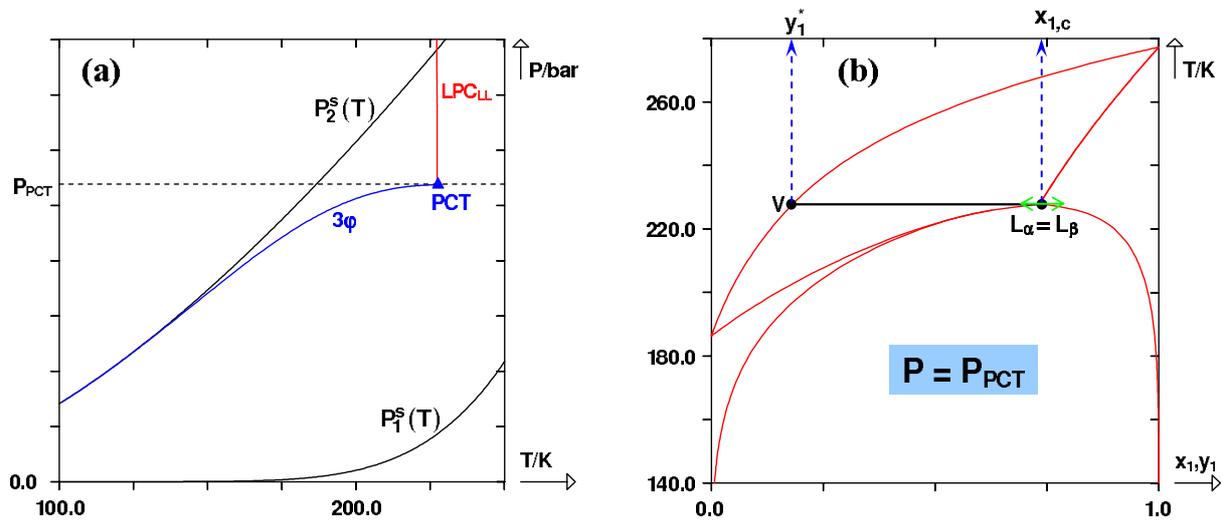


FIGURE I.7 – (a) extrait du D.E.P.G. de la figure I.3 au niveau du PCT de la ligne triphasique et coupe isobare à $P = P_{PCT}$. (b) Diagramme de phases isobare à $P = P_{PCT}$. $P_1^s(T)$ et $P_2^s(T)$: courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs 1 et 2. LPC_{LL} : lieu des points critiques liquide-liquide du mélange binaire $\{1 - 2\}$. PCT : point critique terminal des lignes triphasiques liquide-liquide. 3ϕ : ligne triphasique liquide-liquide-vapeur.

Enfin, on notera que les points critiques des corps purs se situent sur les verticales d'équations $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ dans les plans dont l'abscisse est x_1 [(T, x_1), (P, x_1), etc.].

I.3 Diagrammes de type I

Les systèmes binaires possédant un comportement de type I vérifient les critères suivants [1,3,5] :

- il n'existe qu'une seule ligne critique liquide-vapeur sur les D.E.P.G. de type I,
- le lieu des points critiques binaires est continu et est attaché aux points critiques des deux corps purs,
- une ligne azéotrope peut également survenir sur ces diagrammes.

Les formes du lieu des points critiques (LPC) peuvent être très variées. Dans le plan (P, T), on le trouve parfois monotone (croissant ou décroissant), il admet parfois un extremum en pression (souvent un maximum, plus rarement un minimum), il peut également admettre un extremum en température (souvent un minimum, très rarement un maximum). Enfin, dans certains cas, moins courants, il peut combiner plusieurs de ces caractéristiques (par exemple, le D.E.P.G. dans le plan (P, T) peut posséder à la fois un maximum et un minimum en pression).

I.3.1 Lieu des points critiques monotone entre les points critiques des corps purs dans le plan (P, T)

Plusieurs configurations sont envisageables suivant la position relative des courbes de vapeur saturante (type A, B ou C) (voir annexe I.12). Comme le montre la figure I.8, le lieu des points critiques liquide-vapeur peut être croissant ou décroissant dans le plan (P, T).

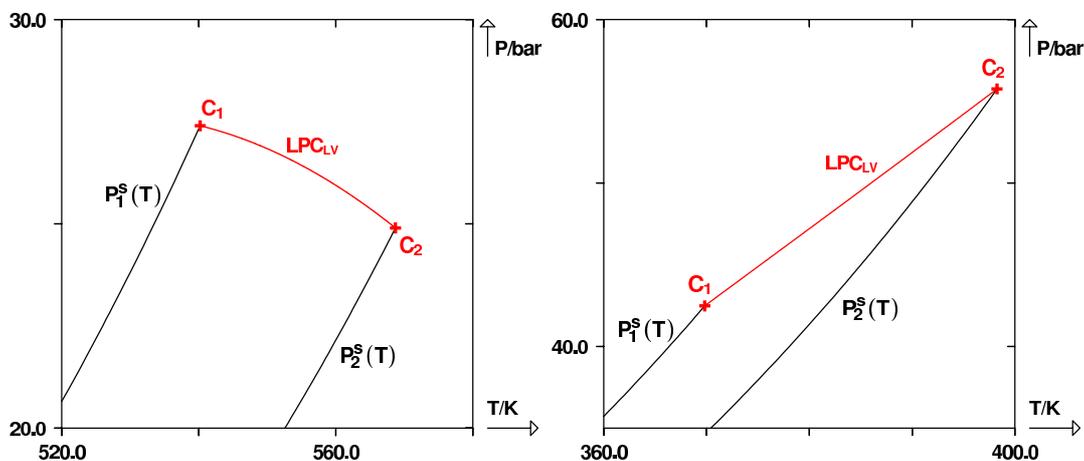


FIGURE I.8 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} monotone entre le point critique C_2 du corps pur 2 et le point critique C_1 du corps pur 1 dans le plan (P, T). $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . Positions relatives des courbes de pression de vapeur saturante : type B à gauche et type C à droite.

L'exemple fourni par la figure I.9 ci-après montre un lieu des points critiques (LPC) du binaire $\{1-2\}$ croissant entre les points critiques C_2 et C_1 des corps purs. La position relative des courbes de pression de vapeur saturante est de type A (le plus rare).

C'est par ce système que sera explicité par la suite, le comportement des systèmes binaires de type I avec LPC monotone.

Afin d'illustrer le comportement de ce type de systèmes, on effectue des coupes isothermes à des températures subcritiques et supercritiques, comme illustré par la figure I.10.

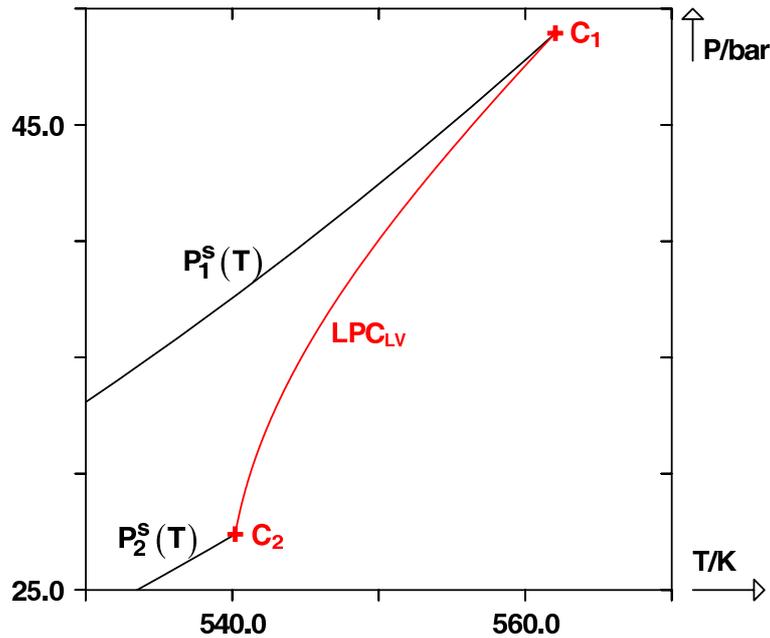


FIGURE I.9 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} croissant entre le point critique C_2 du corps pur 2 et le point critique C_1 du corps pur 1 dans le plan (P, T) . $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i .

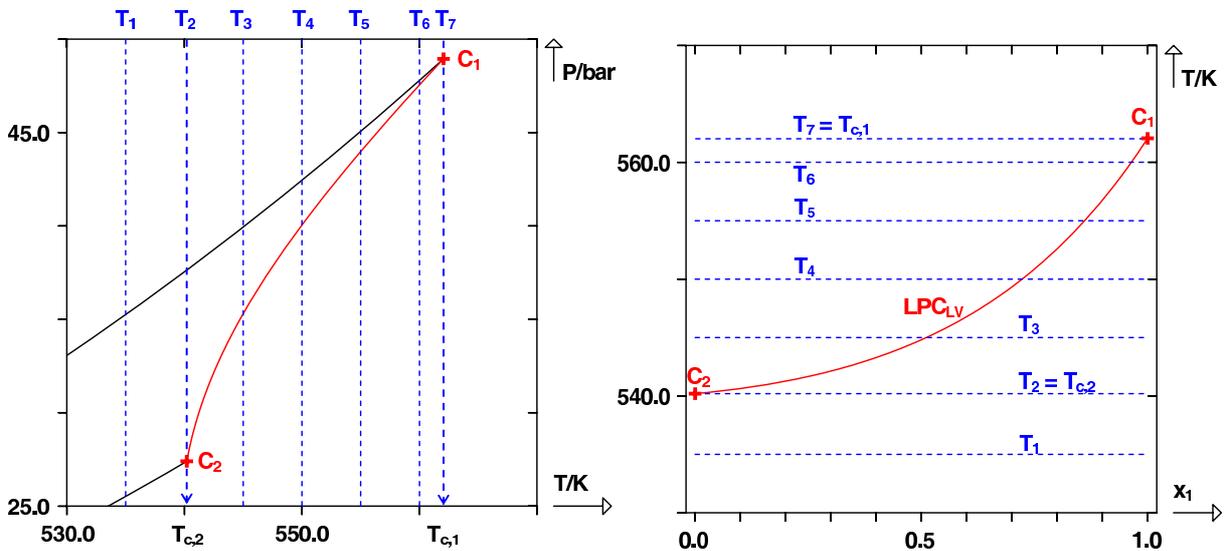


FIGURE I.10 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} croissant dans le plan (P, T) : représentation de coupes isothermes.

Les Diagrammes de phases isothermes associés aux coupes de la figure I.10 sont donnés sur la figure I.11.

Pour une température T_1 subcritique, c'est-à-dire inférieure à la température critique du corps pur 2, l'équilibre isotherme liquide-vapeur du mélange binaire $\{1 - 2\}$ est représenté dans le plan Pxy par un fuseau assez classique, attaché en $x_1 = 0$ à un point représentatif de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur 2 - en ce point, la pression du système est $P_2^s(T_1)$ - et attaché en $x_1 = 1$ à un point représentatif de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur 1 - en ce point, la pression du système est $P_1^s(T_1)$.

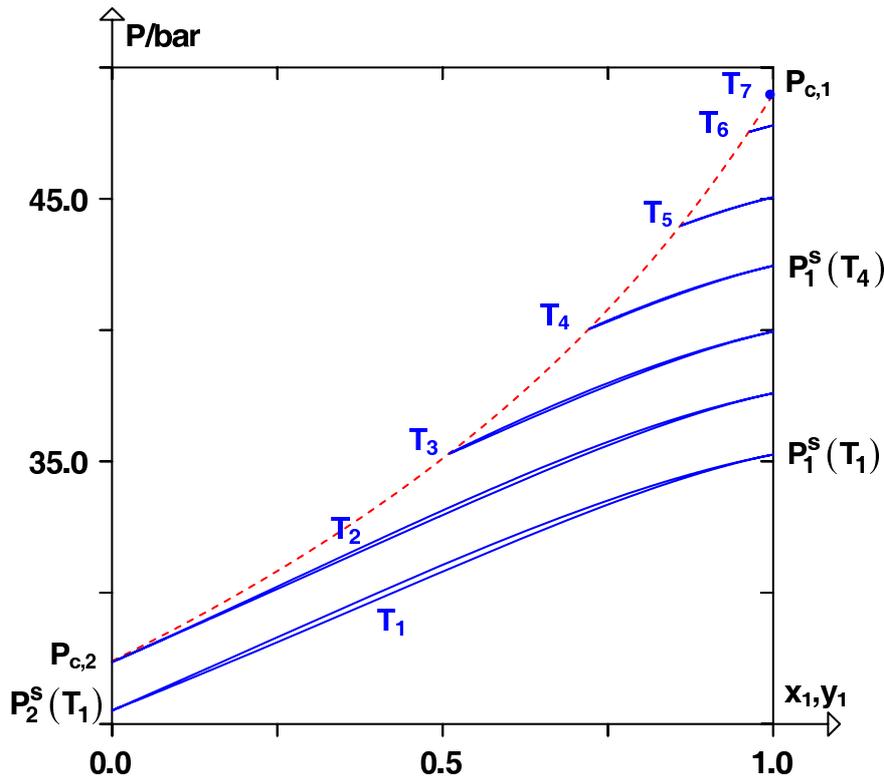


FIGURE I.11 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d’un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur croissant dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente le lieu des points critiques.

On rappelle que dans les conventions adoptées, le constituant 1 est le plus volatil et donc $P_1^s(T_1) > P_2^s(T_1)$. Lorsque la température T_2 est exactement égale à la température critique du corps pur 2, $T_{c,2}$, le fuseau isotherme est le dernier fuseau qui reste attaché à l’axe $x_1 = 0$. Dans ce cas particulier, la pression du système en $x_1 = 0$ vaut $P_{c,2}$. On peut remarquer que lorsque l’un des deux constituants purs est critique, les courbes de bulle et de rosée sur le diagramme de phases du système binaire possèdent une tangente commune (en $x_1 = 0$ si le constituant 2 pur est critique ou en $x_1 = 1$ si c’est le constituant 1). Pour pouvoir adopter une tangente commune, les courbes de bulle et de rosée doivent généralement posséder un point d’inflexion au voisinage de ce point critique.

Pour toute température supérieure à $T_{c,2}$ et inférieure à $T_{c,1}$, il existe un minimum sur chaque fuseau isotherme qui matérialise un point critique du mélange binaire. Ce minimum est également le point d’intersection des courbes de bulle et de rosée du fuseau. On notera que ces fuseaux sont attachés à l’axe $x_1 = 1$. Les points d’attache ont une pression $P_1^s(T)$.

Plus la température augmente et plus le fuseau rétrécit. Lorsque $T_7 = T_{c,1}$, il se réduit alors à un unique point, de pression $P_{c,1}$ et de composition $x_1 = 1$.

Pour toute température supérieure à $T_{c,1}$, il n’y a plus présence d’équilibre diphasique. Le système est alors monophasique supercritique.

Une description similaire du système $\{1 - 2\}$ peut être faite en considérant à présent des coupes isobares (cf. figure I.12).

La pression P_1 est inférieure à la pression critique du corps pur 2. Soumis à cette pression subcritique, le système binaire $\{1 - 2\}$ est représenté par un fuseau classique dans le plan (T, x_1, y_1) (voir figure I.13). Il est attaché aux axes $x_1 = 1$ et $x_1 = 0$. Les températures de ces points d’at-

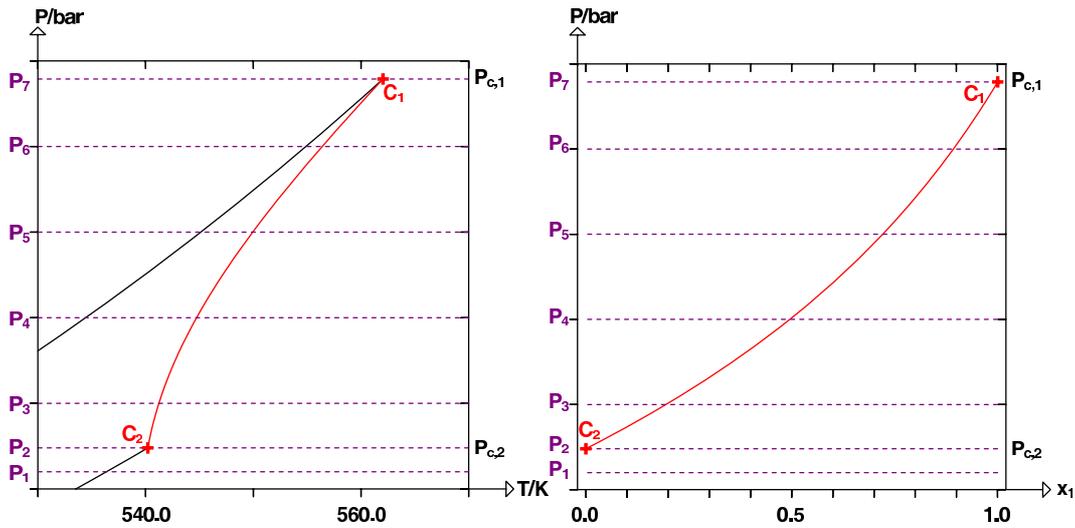


FIGURE I.12 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} croissant dans le plan (P, T) : représentation de coupes isobares.

tache sont resp. $T_{eb,1}(P_1)$ et $T_{eb,2}(P_1)$, les températures d'ébullition des constituants 1 et 2 purs. Similairement aux représentations isothermes, pour des pressions comprises entre $P_{c,2}$ et $P_{c,1}$, les diagrammes isobares possèdent un extremum, un maximum en l'occurrence, qui matérialise un point critique du système binaire.

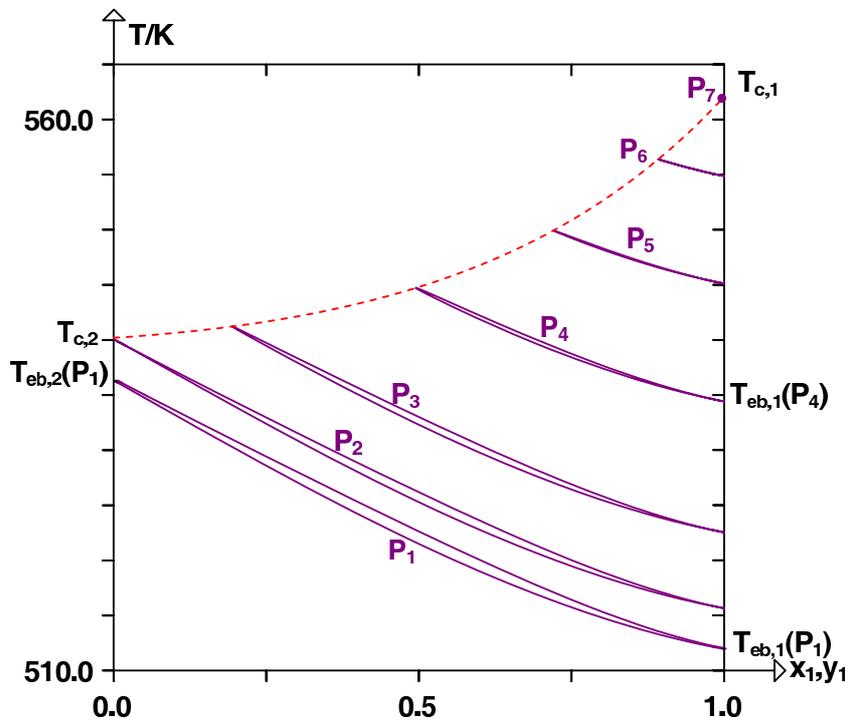


FIGURE I.13 – Diagrammes de phases isobares à des pressions subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur croissant dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente le lieu des points critiques.

Plus la pression se rapproche de $P_{c,1}$ et plus les fuseaux se rétrécissent. En $P_7 = P_{c,1}$, la zone diphasique du système se limite à un point. Au delà, le système est monophasique supercritique.

I.3.2 Lieu des points critiques présentant un extremum en température dans le plan (T, x_1)

La plupart du temps, par abus de langage, on parle d'extremum en température sur le lieu des points critiques sans préciser le plan dans lequel on observe cet extremum. En réalité, celui-ci existe dans n'importe quel plan du D.E.P.G. dont l'ordonnée est la température et l'abscisse, une variable intensive d'une phase (v, P, x_1 , etc.).

Afin d'illustrer ce cas, on s'intéresse dans ce paragraphe aux *LPC* présentant un minimum en température⁹. Dans de nombreux livres et articles de thermodynamique [2, page 101], il est écrit à tort que si le lieu des points critiques d'un mélange binaire possède un minimum en température, alors le système binaire possède un comportement azéotropique.

L'exemple ci-après est un parfait contre-exemple de cette règle qui, il faut le reconnaître, est pourtant très souvent vérifiée dans la pratique¹⁰.

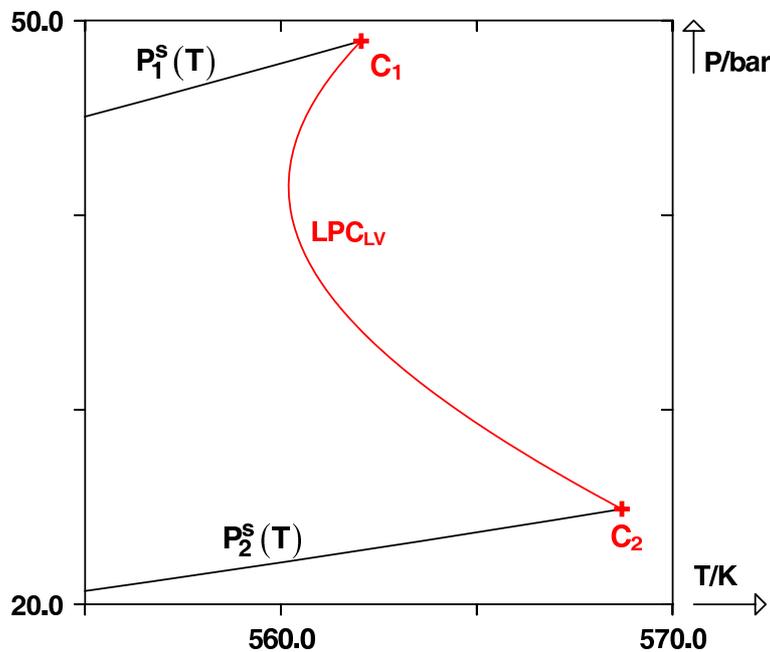


FIGURE I.14 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un minimum en température. $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . C_i , point critique du corps pur i .

Comme précédemment, afin de comprendre le comportement de ce système, on commence par représenter des diagrammes de phases isothermes comme illustré par les figures I.15 et I.16.

On note T_{min} , la température du minimum en température du lieu des points critiques (N.B. : la température T_2 est très voisine de T_{min}).

Lorsque $T < T_{min}$, le diagramme de phases isotherme est un fuseau d'équilibre liquide-vapeur relativement classique attaché aux axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ dans le plan Pxy . Entre T_{min} et $T_{c,1}$, la plus petite des températures critiques des corps purs, il existe deux points critiques sur chaque diagramme isotherme ce qui est assez inhabituel. Ainsi, lorsque $T = T_{min}$, le diagramme de phases possède un unique point critique qui scinde le fuseau en deux parties.

9. Par minimum, on entend un minimum sur le *LPC* dans le plan (T, P) vérifiant $dT_c/dP_c = 0$.

10. Cette règle est toutefois vérifiée dans 100 % des cas si l'on précise que le *LPC* vient couper dans le plan (P, T) la courbe de pression de vapeur saturante de l'un des corps purs.

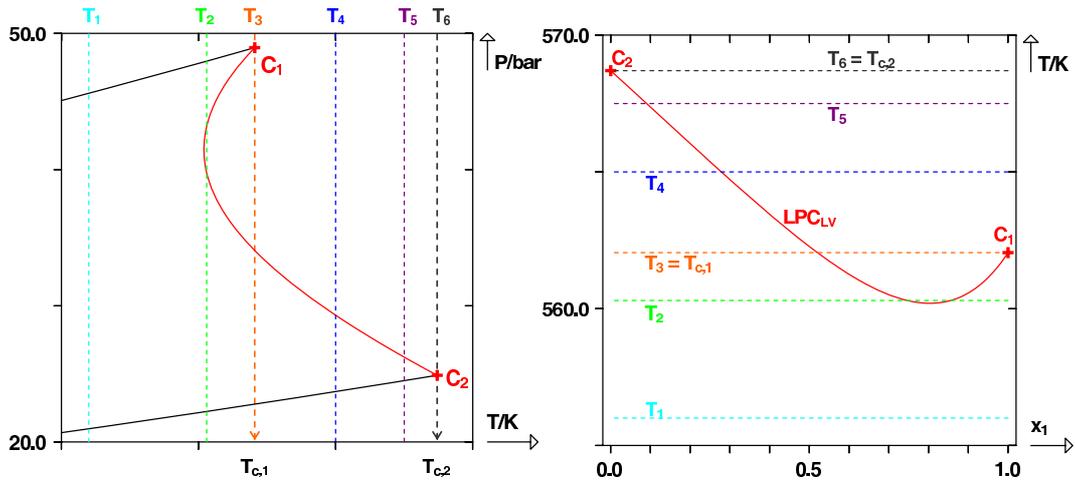


FIGURE I.15 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un minimum en température : représentation de coupes isothermes.

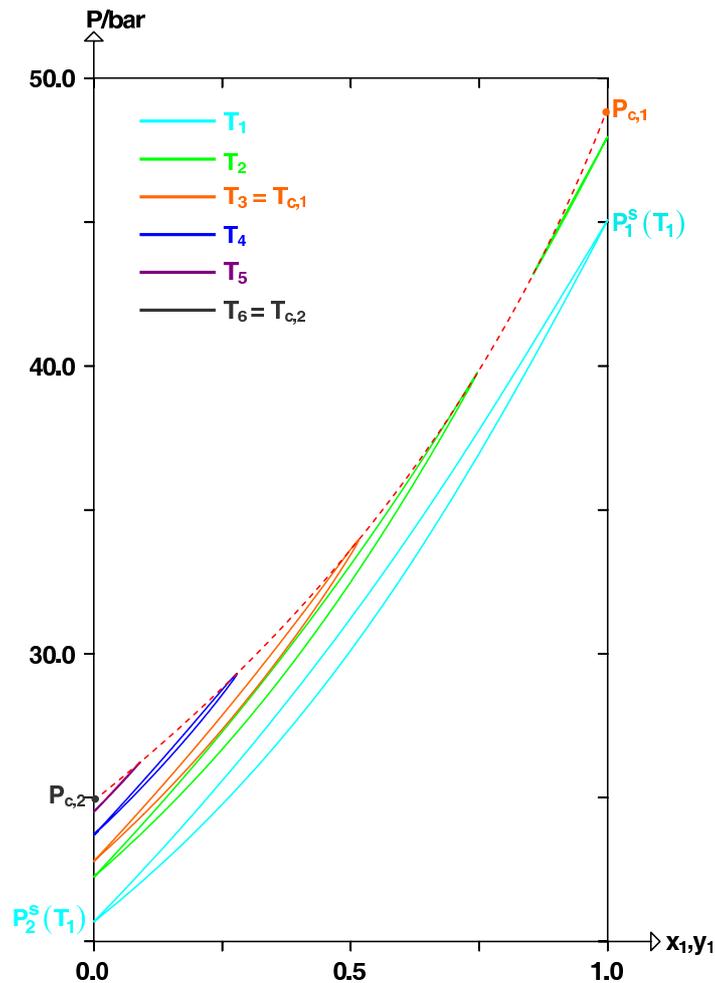


FIGURE I.16 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un minimum en température. La ligne pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur.

Ce point critique commun aux deux parties est appelé *point critique à minimum de température*. Il est représenté sur la figure I.17 ci-après.

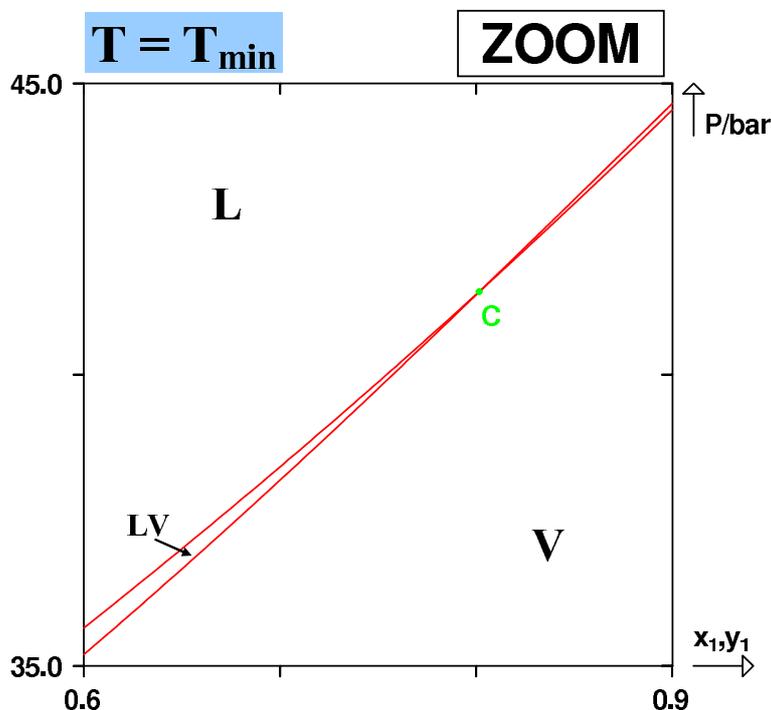


FIGURE I.17 – Diagramme de phases isotherme à la température T_{min} , tracé au voisinage de la composition du point critique hyperbolique à minimum de température.

Remarque sur le point critique à minimum de température :

Il existe deux types de points critiques à minimum de température (*PCMT*), comme illustré par la figure I.18. On distingue le cas où le domaine diphasique se trouve à droite de ce point (i.e. à l'intérieur de la concavité) dans le plan (P, T) et le domaine monophasique à gauche et le cas inverse avec le domaine monophasique à droite (i.e. à l'intérieur de la concavité) et le diphasique à gauche.

Dans le cas où le domaine diphasique se trouve à l'intérieur de la concavité (cas 1), une coupe isotherme à $T_0 > T_{min}$ fera apparaître un domaine diphasique ayant la forme d'une bulle ou d'une ellipse.

En revanche, dans le cas où le domaine diphasique se trouve à l'extérieur de la concavité (cas 2), une coupe isotherme à $T_0 > T_{min}$ fera apparaître deux domaines diphasiques ayant chacun la forme d'une hyperbole.

Pour différencier les deux types de points critiques à minimum de température représentés sur la figure I.18, on leur rajoute [7] donc l'adjectif *elliptique* dans le cas 1 et *hyperbolique* dans le cas 2.

A titre d'exemple, le D.E.P.G. de la figure I.14 possède un *point critique hyperbolique à minimum de température*.

Ce type de nomenclature est utilisable pour tout autre type d'extremum sur le LPC dans le plan (P, T) ou le plan (T, P) , qu'il s'agisse de minimum ou de maximum, en température ou pression.

Pour une température T_2 légèrement supérieure à T_{min} , le diagramme de phases est constitué de deux fuseaux raquettes attachés aux points représentatifs des corps purs (en $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$). Chaque fuseau possède alors son propre point critique. Le point critique qui est un minimum

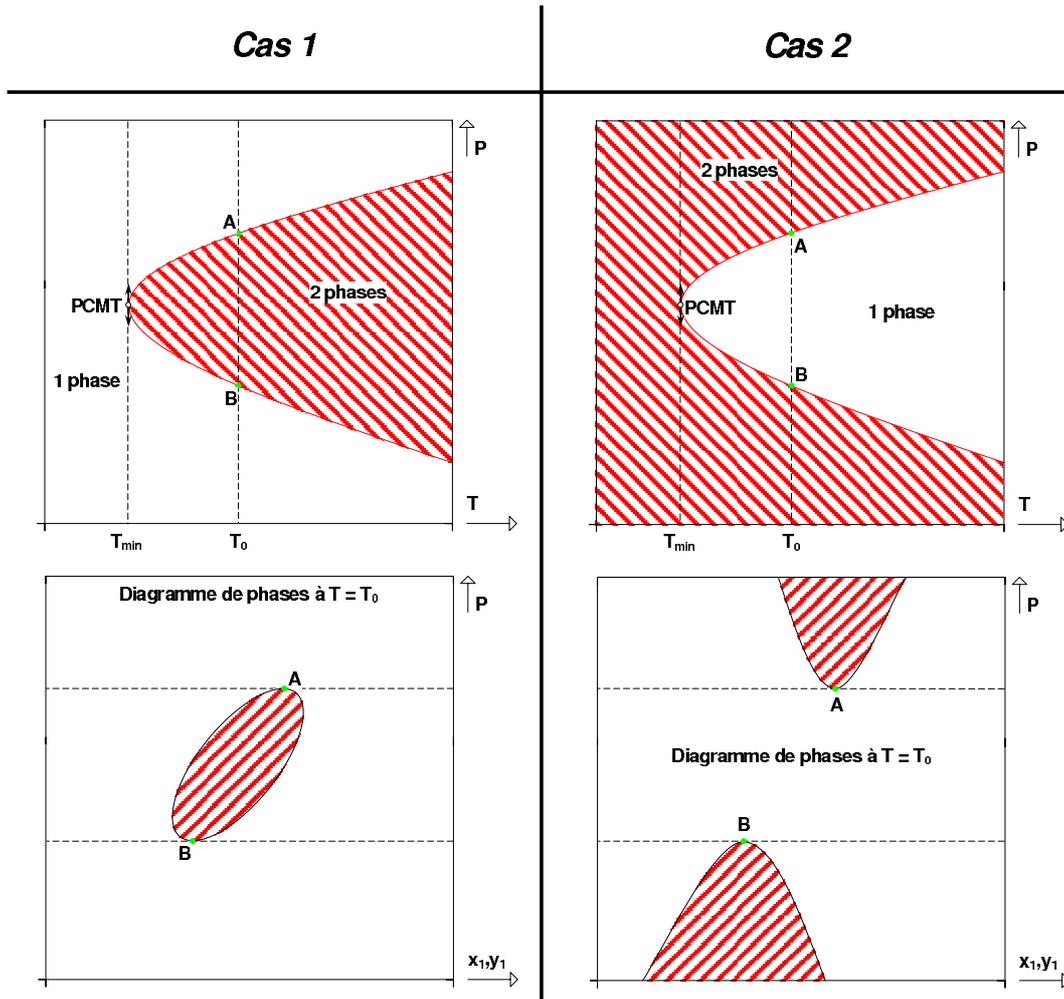


FIGURE I.18 – Point critique à minimum de température : elliptique à gauche (cas 1), hyperbolique à droite (cas 2)

commun des courbes de bulle et de rosée est dit supérieur. Le point critique qui est un maximum commun des courbes de bulle et de rosée est dit inférieur (les adjectifs *inférieur* et *supérieur* renvoient à l'ordre dans lequel sont rangées les pressions des points critiques dans le plan Pxy). Lorsque la température augmente et atteint la température du point critique du corps pur 1 ($T_{c,1}$), le fuseau supérieur, attaché à l'axe $x_1 = 1$, se rétrécit jusqu'à devenir un simple point de pression $P_{c,1}$ (voir diagramme à T_3).

Pour toute température supérieure comprise entre $T_{c,1}$ et $T_{c,2}$, il n'existe plus qu'un seul fuseau, attaché à l'axe $x_1 = 0$ qui se rétrécit à son tour pour devenir en $T_6 = T_{c,2}$ un simple point de pression $P_{c,2}$.

Pour toute température supérieure à $T_{c,2}$, le système binaire est monophasique.

L'évolution du comportement du système à travers des coupes isobares est présentée sur les figures I.19 et I.20.

Ces représentations s'apparentent de près aux représentations isobares des diagrammes de type I avec LPC monotone.

Aux pressions subcritiques, le diagramme de phases isobare du système binaire est constitué de fuseaux classiques attachés au niveau des axes des corps purs ($x_1 = 0$ et $x_1 = 1$). A partir du

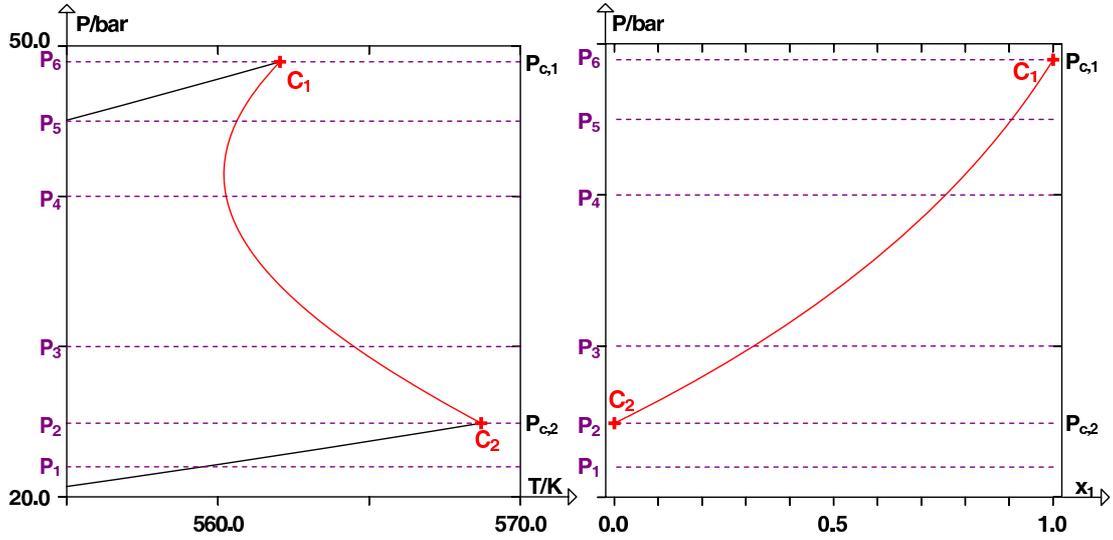


FIGURE I.19 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un minimum en température dans le plan (P, T) : représentation de coupes isobares.

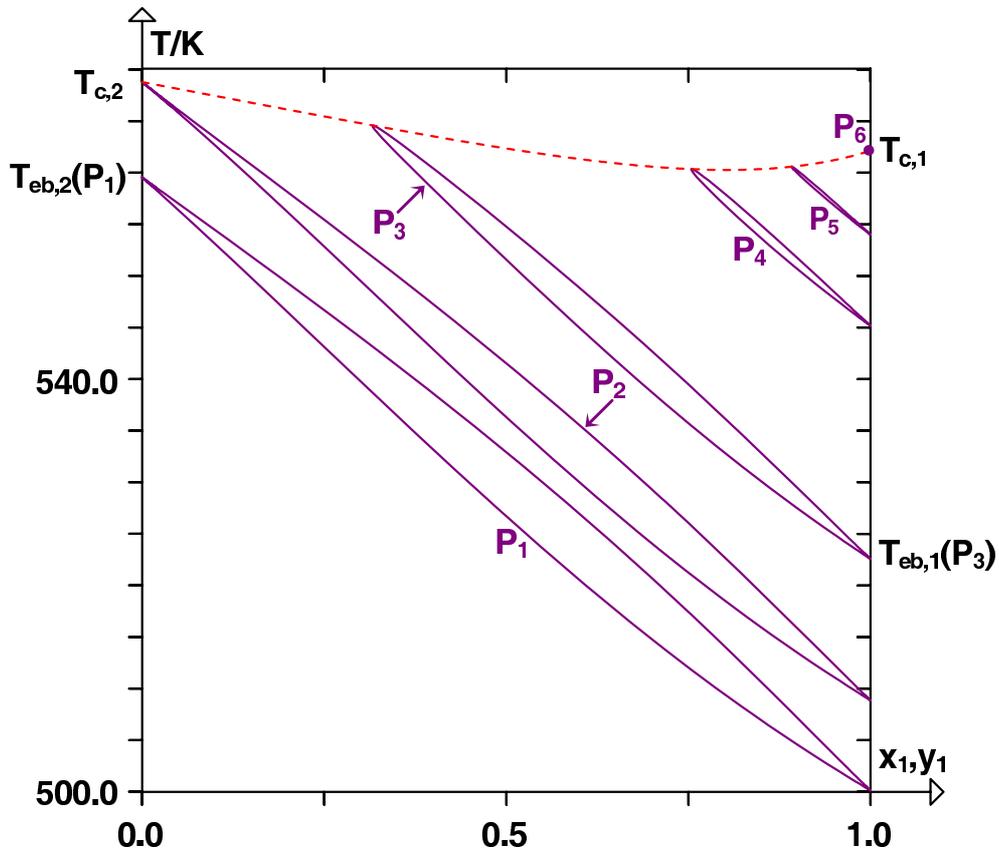


FIGURE I.20 – Diagrammes de phases isobares à des pressions subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un minimum en température dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur.

moment où la pression atteint la pression critique du corps pur 2, $P_{c,2}$, le diagramme de phases se transforme en un fuseau raquette. Plus la pression augmente et plus ce fuseau raquette va se rétrécir en s'éloignant de l'axe $x_1 = 0$.

On notera que le minimum en température se manifeste sur les diagrammes de phases isobares par le fait que la température critique diminue puis augmente entre $P_{c,1}$ et $P_{c,2}$. En $P_6 = P_{c,1}$, le fuseau isobare n'est plus qu'un point de température $T_{c,1}$. Au-delà de cette pression, le système est totalement monophasique.

I.3.3 Lieu des points critiques présentant un extremum en pression dans le plan (P, T)

Bien qu'il soit physiquement possible d'observer des diagrammes de type I dont le LPC possède un minimum en pression, ces cas sont extrêmement rares. En revanche, il est très fréquent d'observer sur les LPC expérimentaux, un maximum en pression. C'est ce cas qu'illustre la figure I.21 ci-après.

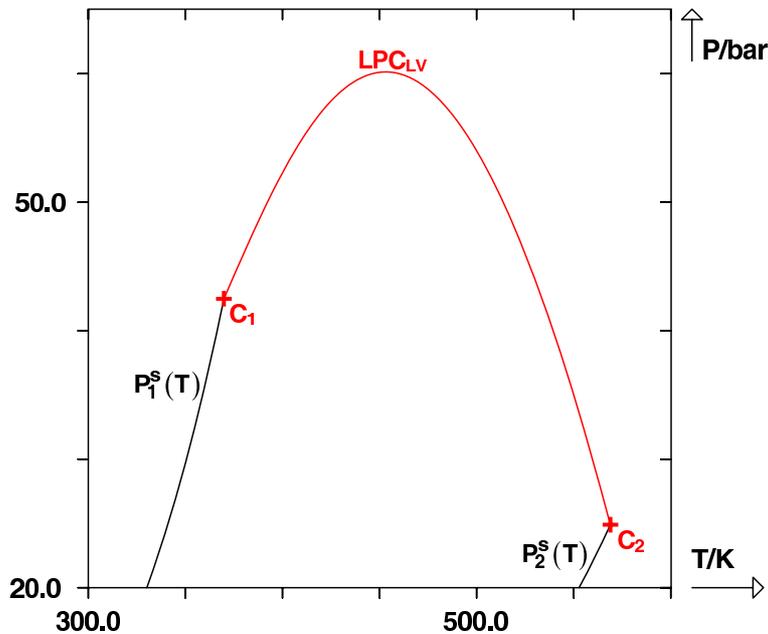


FIGURE I.21 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} possédant un maximum en pression dans le plan (P, T) . $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . C_i , point critique du corps pur i .

L'évolution des diagrammes de phases isothermes - voir figures I.22 et I.23 - apparaît assez semblable à celle des diagrammes de type I avec LPC monotone.

Pour $T < T_{c,1}$, on observe des fuseaux isothermes assez classiques attachés aux axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$. On notera toutefois que leur forme presque triangulaire vient de la grande dissymétrie entre les deux constituants du mélange (il existe un rapport d'environ 2 entre les températures critiques et entre les pressions critiques des deux constituants).

Pour $T > T_{c,1}$, les diagrammes de phases isothermes sont des fuseaux raquettes. Le maximum en pression sur le LPC se traduit sur ces fuseaux par une augmentation de la pression critique au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point représentatif du corps pur 1 (x_1 décroissant). Lorsque la pression critique a atteint la pression maximale (coupe T_4), celle-ci diminue tandis que la température augmente jusqu'à atteindre la pression $P_{c,2}$ en $T_7 = T_{c,2}$.

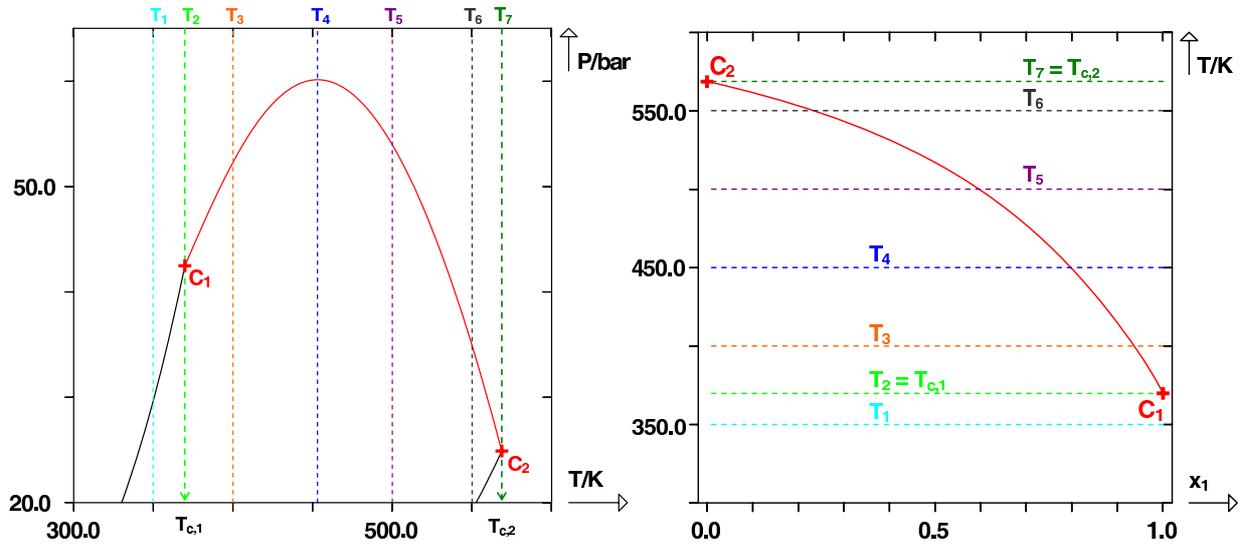


FIGURE I.22 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un maximum en pression dans le plan (P, T) : représentation de coupes isothermes.

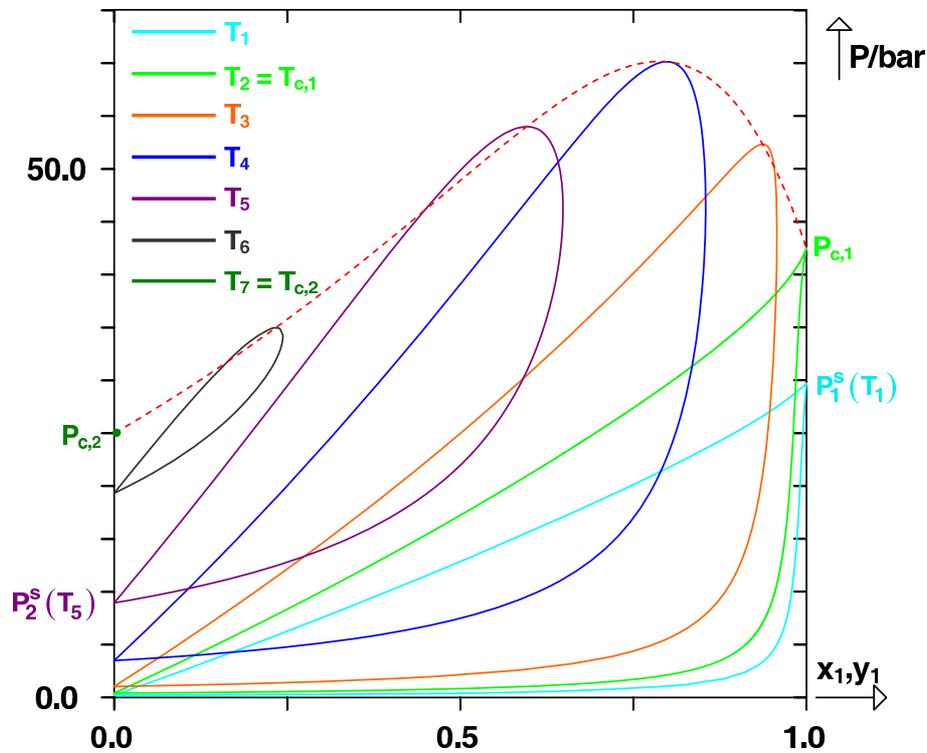


FIGURE I.23 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un maximum en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur.

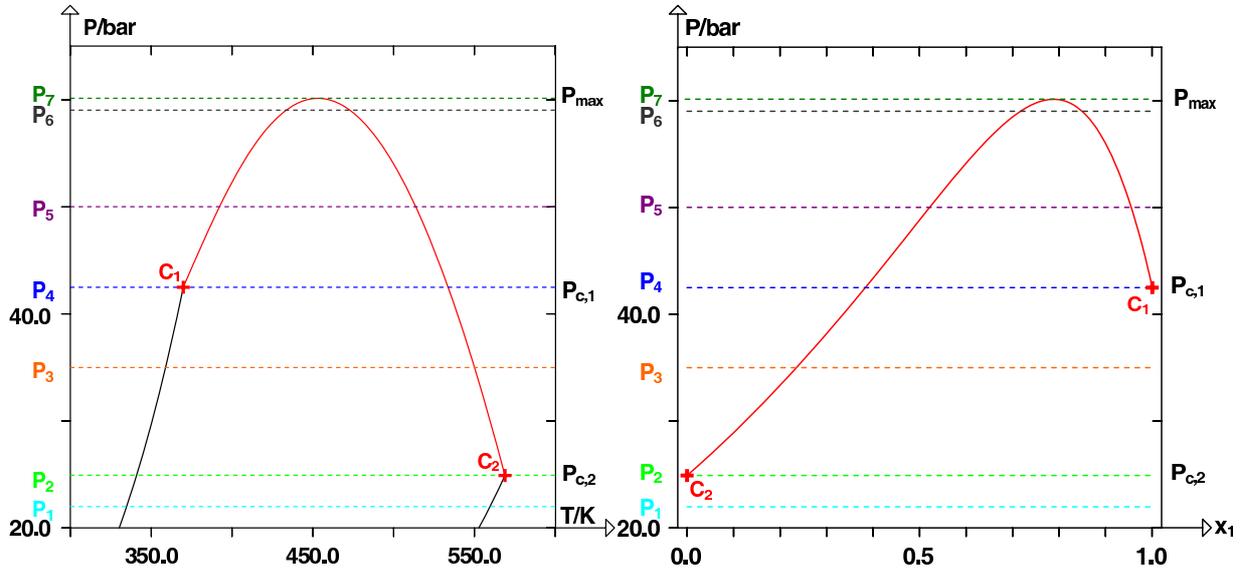


FIGURE I.24 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un maximum en pression dans le plan (P, T) : représentation de coupes isobares.

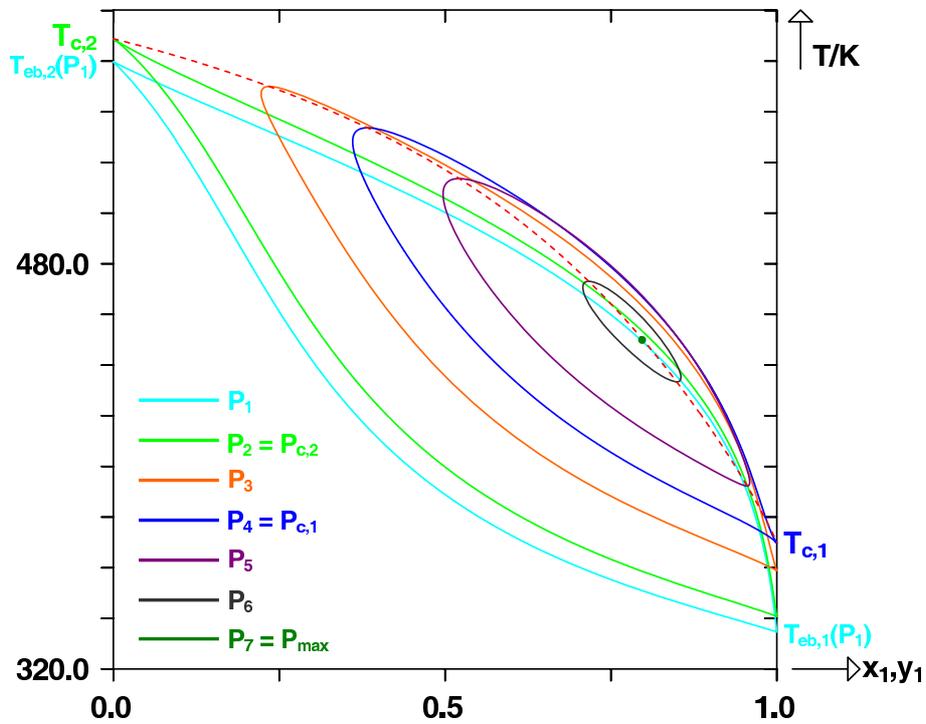


FIGURE I.25 – Diagrammes de phases isobares à des pressions subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un maximum en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur.

Les coupes isobares et les diagrammes de phases correspondants sont donnés sur les figures I.24 et I.25. On note P_{max} , la pression maximale atteinte par le LPC. On notera qu'en ce point, $dP_c/dT_c = 0$.

Pour des pressions inférieures aux pressions critiques des deux corps purs, on observe un fuseau isobare classique attaché aux axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ dans le plan Txy .

Pour des pressions comprises entre les pressions critiques des corps purs, $P_{c,2} < P < P_{c,1}$, le diagramme de phases isobare possède un point critique dit supérieur (maximum commun des courbes de bulle et de rosée).

Lorsque la pression atteint et dépasse $P_{c,1}$, un second point critique, inférieur cette fois (minimum commun des courbes de bulle et de rosée), fait son apparition.

Au fur et à mesure que la pression augmente, ces deux extrema se rapprochent. Lorsque la pression maximale, $P_7 = P_{max}$, du LPC est atteinte, les deux extrema ont fusionné en un unique point. Ce point particulier est appelé [7] *point critique elliptique à maximum en pression*¹¹.

I.3.4 Azéotropie dans les diagrammes de type I

Lorsqu'un diagramme de type I possède un comportement azéotropique, il existe plusieurs configurations possibles, indépendantes du signe de l'azéotrope :

- Si la ligne azéotropique débute et se termine sur les courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs, on parle d'**azéotropie bornée**.
- Si la ligne azéotropique est présente quelle que soit la température et se termine sur le LPC, on parle d'**azéotropie permanente**.
- Si la ligne azéotropique démarre sur une courbe de pression de vapeur saturante et se termine sur le LPC, on parle d'**azéotropie bornée limitée par valeur inférieure**.
- Si la ligne azéotropique est présente aux faibles températures et se termine sur une des courbes de pression de vapeur saturante, on parle d'**azéotropie bornée limitée par valeur supérieure**.

Enfin, on rappelle les définitions suivantes :

Définition : Azéotrope critique

On appelle **azéotrope critique**, noté AC , le point de rencontre dans le plan (P, T) du lieu des azéotropes et du lieu des points critiques.

Définition : Azéotrope pur

On appelle **azéotrope pur**, noté AP , le point de rencontre dans le plan (P, T) du lieu des azéotropes et d'une courbe de pression de vapeur saturante.

11. Suivant la remarque de la page 37, le point critique à maximum en pression peut être qualifié d'elliptique ou d'hyperbolique suivant la position relative des domaines monophasique et diphasique au voisinage de ce point. Toutefois, par souci de simplicité, il est tout à fait possible de ne pas mentionner ces adjectifs et de simplement parler de *point critique à maximum en pression*.

Les phénomènes décrits par la suite ne sont pas spécifiques aux diagrammes de type I et sont susceptibles de pouvoir être retrouvés sur les diagrammes de type II, III, IV, V, VI, etc.

I.3.5 Azéotropes critiques

L'azéotropie critique fut découverte par Johannes Petrus KUENEN en 1895 alors qu'il étudiait le système éthane/ N_2O .

Expérimentalement, il est prouvé qu'au niveau de l'azéotrope critique, le lieu des azéotropes et le LPC possèdent une tangente commune, comme illustré par la figure I.26

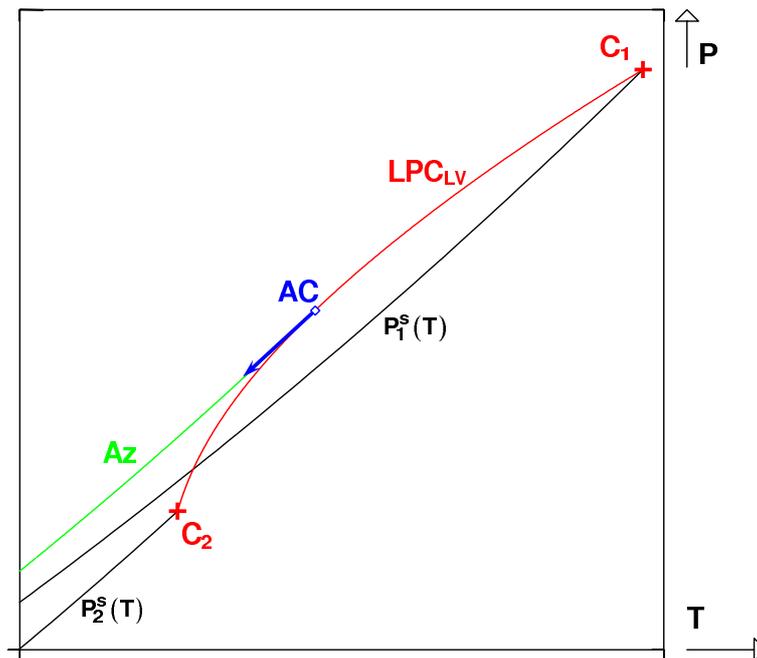


FIGURE I.26 – Azéotrope critique AC. Tangente commune au lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} et au lieu des azéotropes Az . $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . C_i , point critique du corps pur i .

Remarque :

Bien que non observés expérimentalement, il est possible (à partir des équations d'état cubiques de type VAN DER WAALS par exemple) de calculer des azéotropes critiques particuliers pour lesquels il n'existe pas de tangente commune entre le LPC et le lieu des azéotropes au niveau de leur intersection. On observe dans ce cas, un point de rebroussement sur le LPC au niveau de l'azéotrope critique (voir figure I.27). Pour cette raison, on choisit d'appeler ces points particuliers *azéotropes critiques à point de rebroussement* (ACPR).

D'un point de vue anecdotique, lorsque VAN KONYNENBURG écrivit sa thèse [1], les seuls azéotropes critiques qu'il montra dans son manuscrit furent des azéotropes critiques à point de rebroussement. Par la suite, lorsqu'il publia avec SCOTT, un article sur les résultats de sa thèse [3], il expliqua qu'il s'était involontairement placé dans un cas particulier pour effectuer ses calculs, le conduisant alors systématiquement aux azéotropes critiques à point de rebroussement.

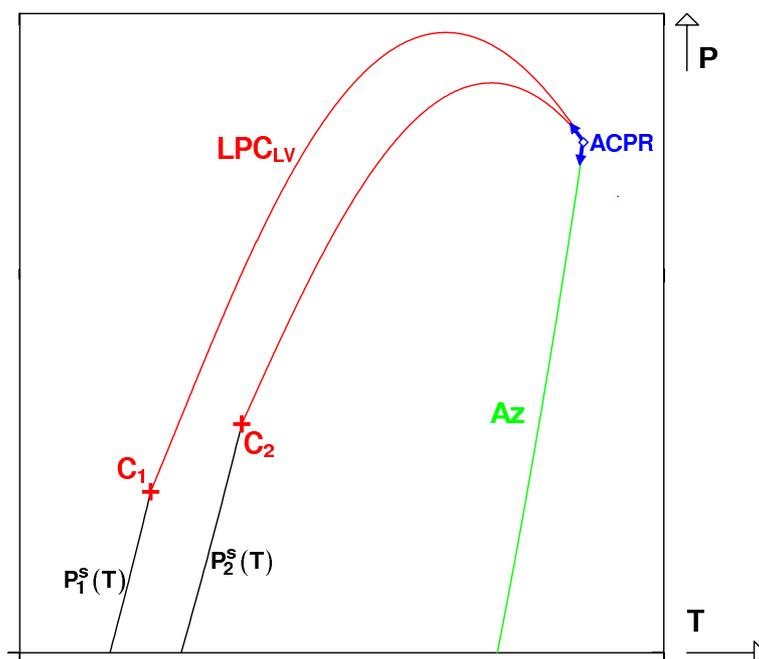


FIGURE I.27 – Azéotrope critique à point de rebroussement ACPR. LPC_{LV} , lieu des points critiques liquide-vapeur. Az , lieu des azéotropes. $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . C_i , point critique du corps pur i .

I.3.6 Azéotropie permanente

Azéotropie positive

Un azéotrope positif est un maximum commun aux courbes de bulle et de rosée sur un diagramme de phases isotherme. Le signe d'un azéotrope a été défini par Maurice LECAT pour la première fois en 1926 [9]. Dans le cas de la simple azéotropie (le cas des doubles azéotropes sera détaillé ultérieurement), le lieu des azéotropes positifs se situe au-dessus des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs sur le D.E.P.G. dans le plan (P, T) .

Pour illustrer ce cas de figure, on considère le cas assez fréquent d'un LPC possédant un minimum en température et un comportement azéotrope (voir figure I.28). A la température subcritique T_1 (voir figures I.29 et I.30), les courbes de bulle et de rosée possèdent un maximum commun qui est l'azéotrope positif homogène. Lorsque la température T_{min} est atteinte, le diagramme de phases isotherme possède un point critique hyperbolique à minimum de température (voir figure I.31). Ce phénomène est identique à celui observé sur les D.E.P.G. non azéotropiques pour lesquels le LPC possède un point critique à minimum de température (décrit au paragraphe I.3.2). Entre T_{min} et $T_{c,1}$, le diagramme de phases isotherme est constitué de deux fuseaux possédant chacun un point critique, l'un inférieur, l'autre supérieur. De plus, jusqu'à la température $T_3 = T_{AC}$, le fuseau rattaché au point représentatif du corps pur 1 possède un azéotrope positif. En $T_3 = T_{AC}$, l'azéotrope devient critique. Pour toute température supérieure, il a définitivement disparu bien que son souvenir reste présent lorsque l'on regarde l'orientation des deux fuseaux constituant le diagramme de phases isotherme.

On montre sur les figures I.32 et I.33, l'évolution du même système à travers des coupes isobares. Dans ce cas, l'azéotrope positif se manifeste par un minimum commun aux courbes de bulle et de rosée. On notera que l'azéotrope persiste jusqu'à la pression P_4 en laquelle il devient critique.

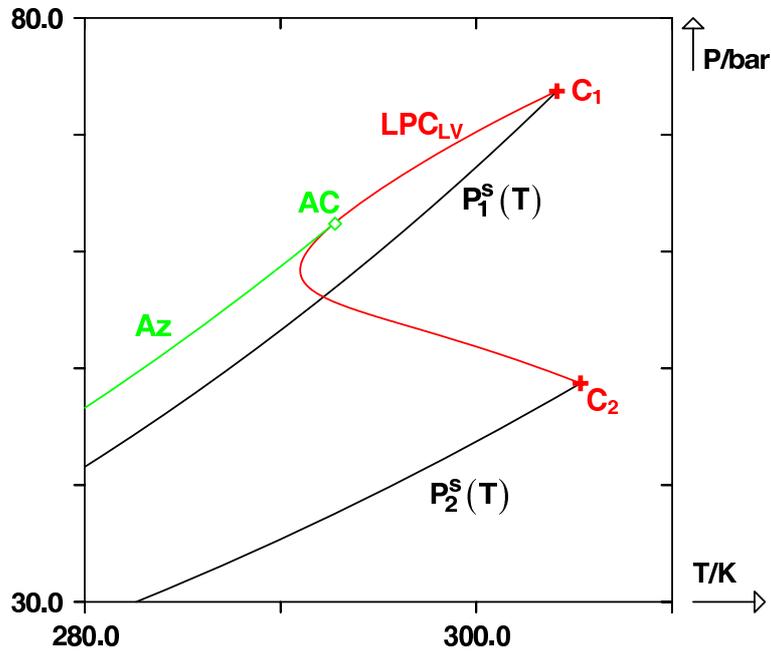


FIGURE I.28 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} possédant un minimum en température dans le plan (P, T) ainsi qu'un comportement azéotrope positif. $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . Az représente le lieu des azéotropes. C_i , point critique du corps pur i . AC , azéotrope critique.

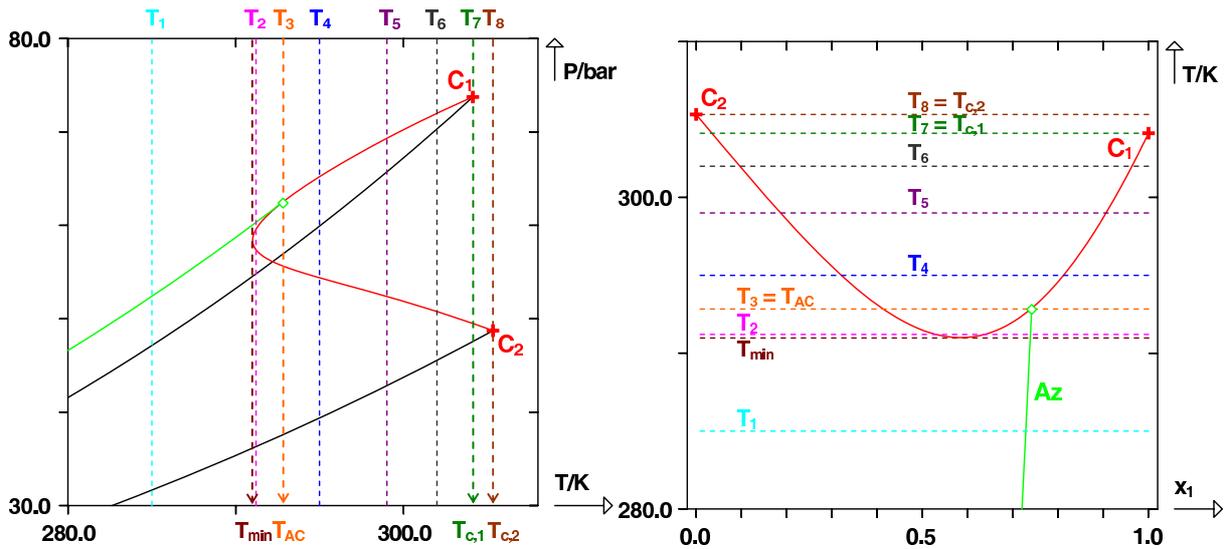


FIGURE I.29 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un minimum en température dans le plan (P, T) ainsi qu'un comportement azéotrope positif : représentation de coupes isothermes. (\diamond) azéotrope critique.

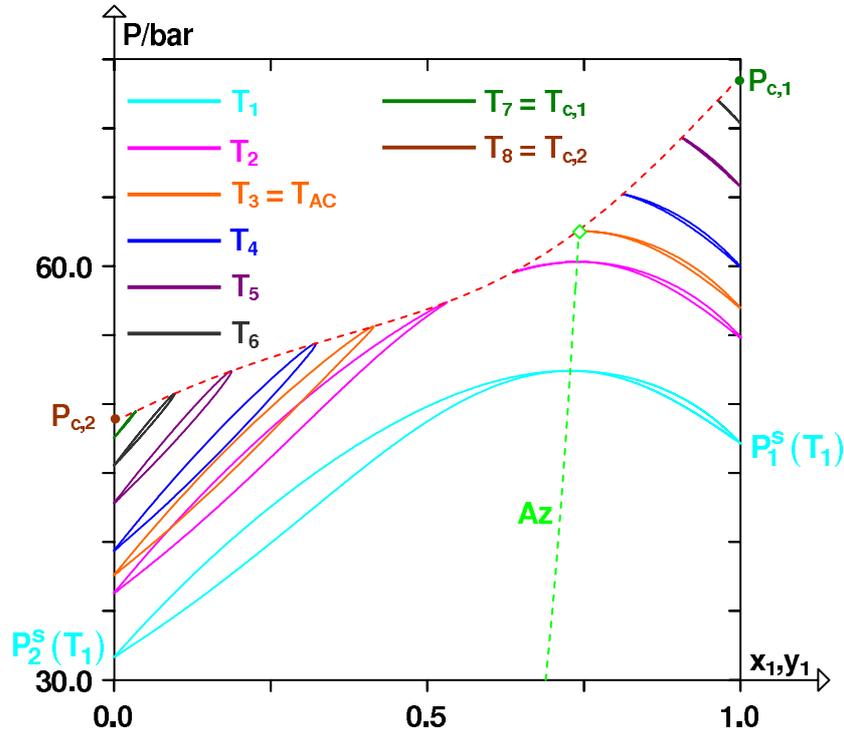


FIGURE I.30 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d’un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un minimum en température dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique positif. La ligne rouge pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte, Az , représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

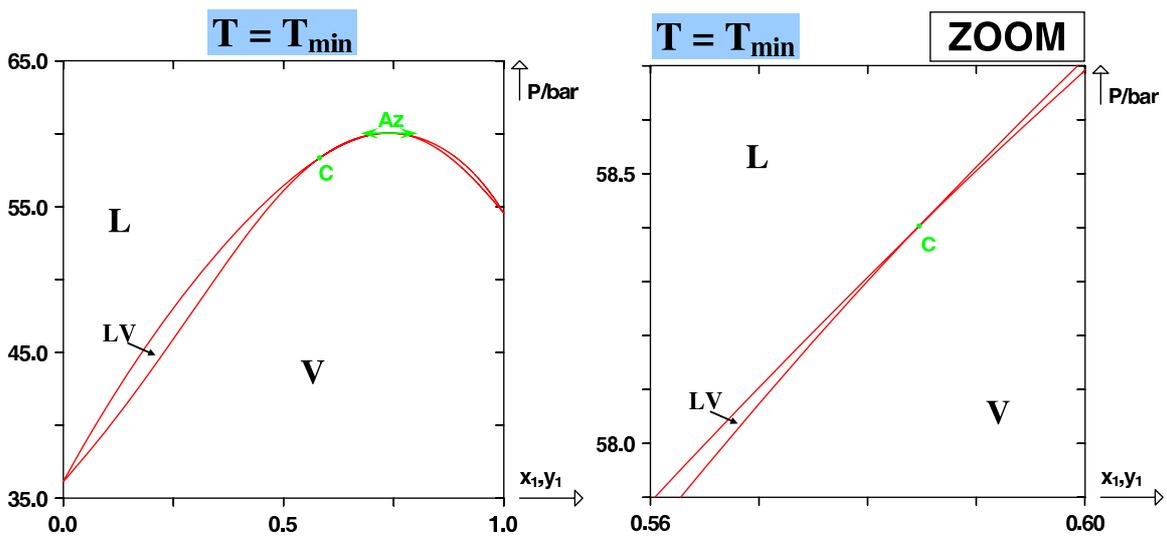


FIGURE I.31 – Diagramme de phases isotherme à la température T_{min} dans le cas d’un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un minimum en température dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique positif.

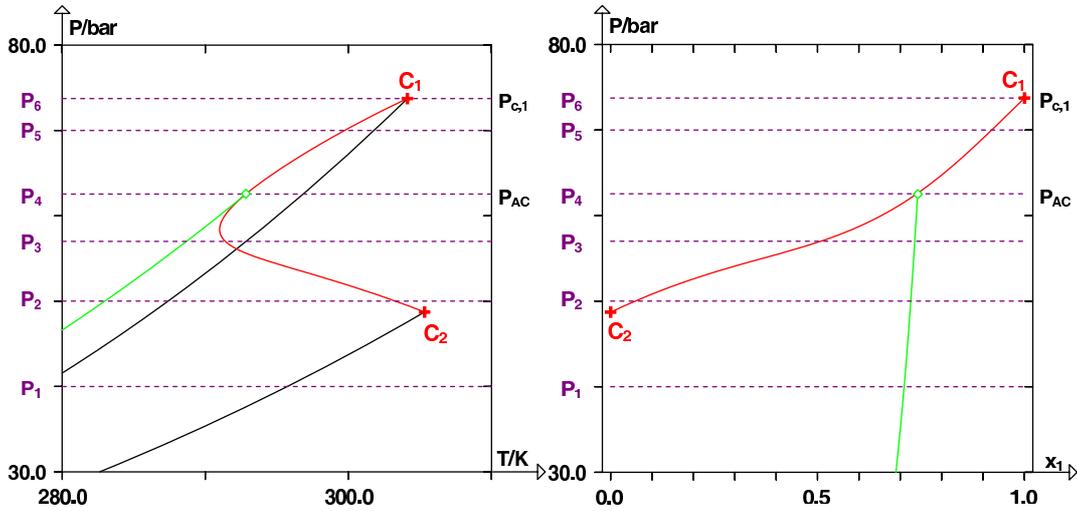


FIGURE I.32 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un minimum en température dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique positif : représentation de coupes isobares. La ligne verte représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

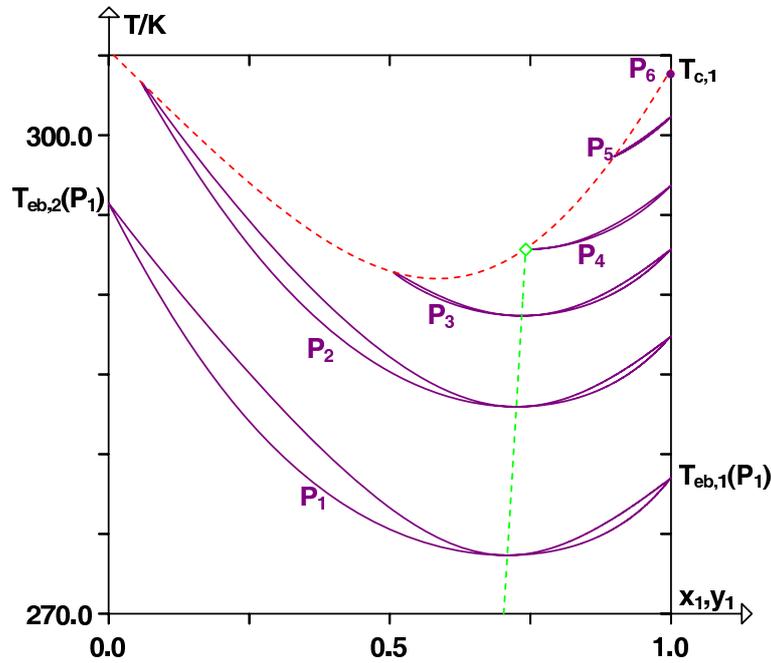


FIGURE I.33 – Diagrammes de phases isobares à des pressions subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un minimum en température dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique positif. La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

Azéotropie négative

Un azéotrope négatif est un minimum commun aux courbes de bulle et de rosée dans un diagramme de phases isotherme. Dans le cas de la simple azéotropie, le lieu des azéotropes négatif se situe en-dessous des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs sur les D.E.P.G. dans le plan (P, T) . On illustre par la suite ce cas en considérant un système binaire possédant un point critique elliptique à maximum de température, un point critique elliptique à maximum de pression, ainsi qu'un comportement azéotrope négatif.

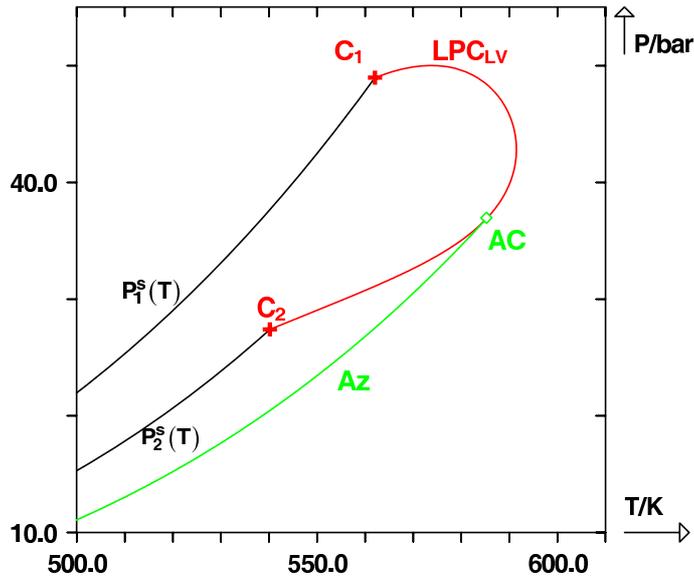


FIGURE I.34 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} possédant un maximum en température et un maximum en pression dans le plan (P, T) ainsi qu'un comportement azéotrope négatif. $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . Az représente le lieu des azéotropes. C_i , point critique du corps pur i . AC , azéotrope critique.

On donne ci-après les coupes isothermes réalisées sur le D.E.P.G. du système.

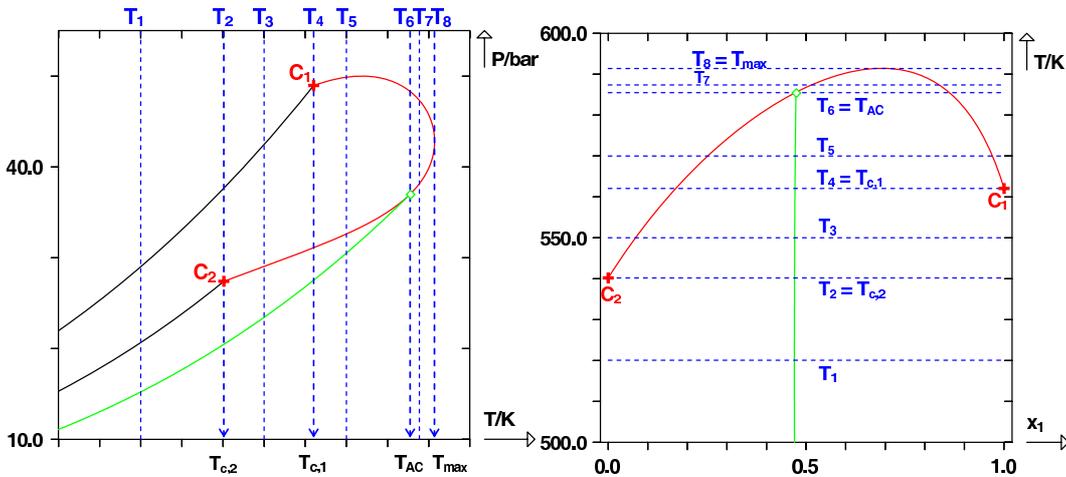


FIGURE I.35 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un maximum en température et un maximum en pression dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotrope négatif : représentation de coupes isothermes. La ligne verte représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

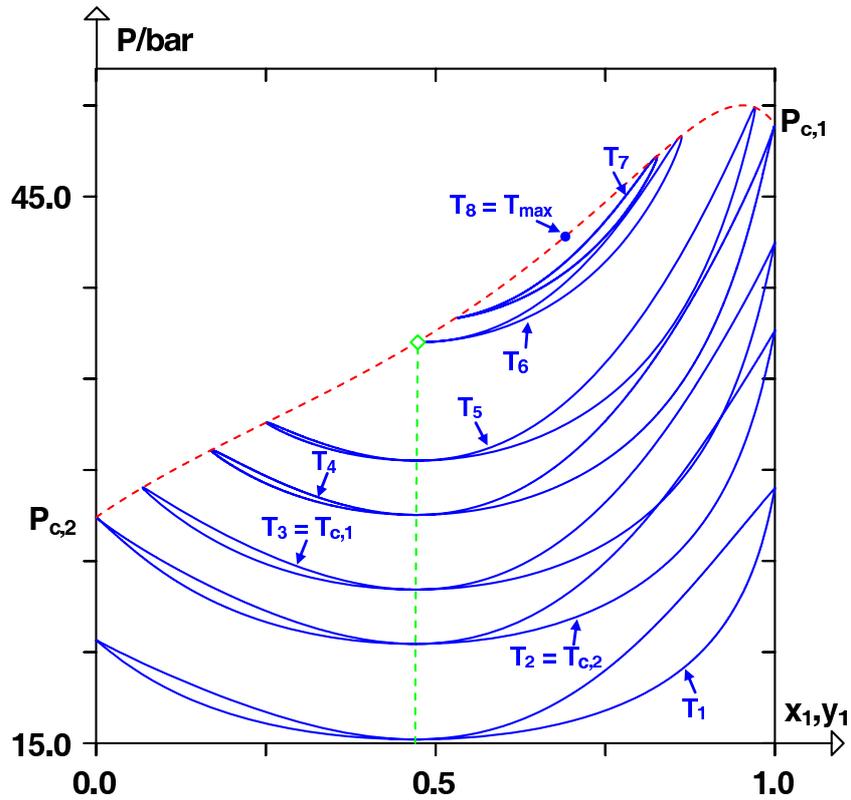


FIGURE I.36 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un maximum en température et un maximum en pression dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique négatif. La ligne rouge pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte, Az , représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

L'originalité des diagrammes de phases isothermes réside dans le fait que l'azéotrope persiste au-delà de la plus grande des températures critiques des corps purs, $T_{c,1}$. Il devient critique en $T_6 = T_{AC}$.

Pour des températures supérieures à $T_{c,1}$, les diagrammes de phases isothermes sont constitués d'une boucle fermée possédant un point critique supérieur et un point critique inférieur. Au fur et à mesure que la température augmente, la boucle rétrécit, les deux points critiques se rapprochent. Ils fusionnent en $T_8 = T_{max}$. A cette température, la zone diphasique se limite à un point. Au-delà de cette température, le système est monophasique supercritique.

Les figures I.37 et I.38 fournissent les coupes isobares et les diagrammes de phases correspondant pour le binaire étudié.

Ces courbes ne présentent pas de singularités autres que celles ayant été décrites aux précédents paragraphes.

Remarque :

L'azéotropie négative reste un cas assez peu répandu expérimentalement. De plus, parmi le peu de systèmes possédant ce type de comportement, rares sont ceux dont l'étude a été poussée jusqu'au domaine supercritique.

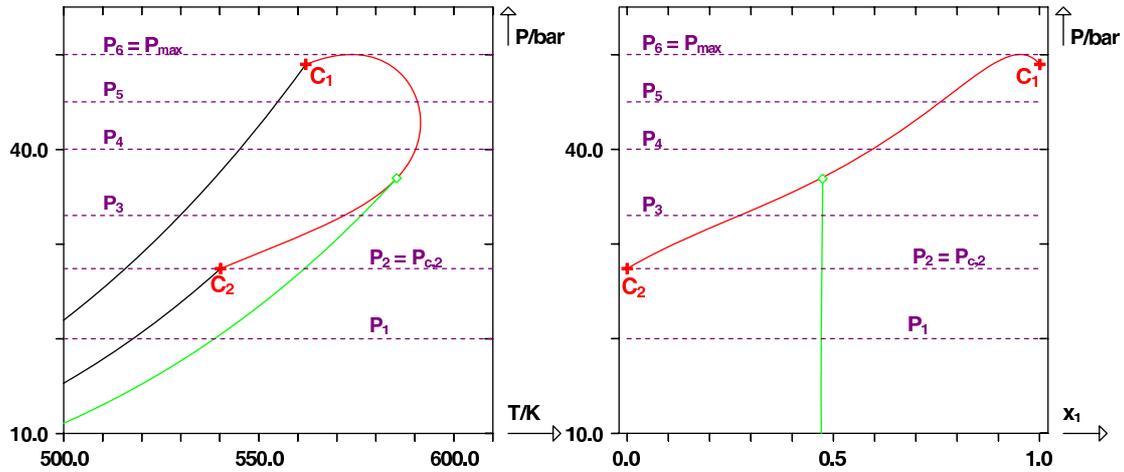


FIGURE I.37 – D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur LPC_{LV} présentant un maximum en température et un maximum en pression dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique négatif : représentation de coupes isobares. La ligne verte représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

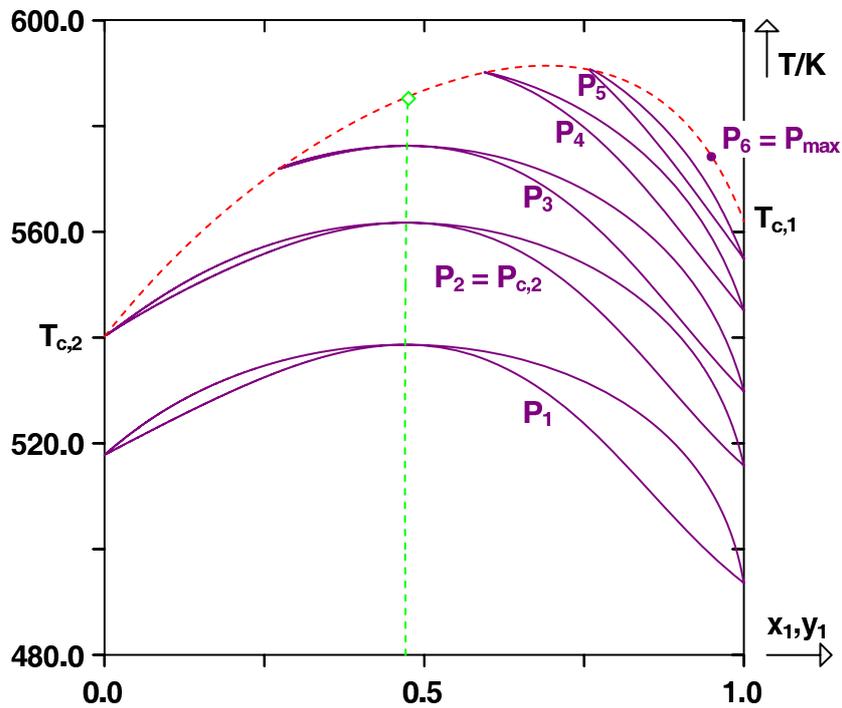


FIGURE I.38 – Diagrammes de phases isobares à des pressions subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I avec lieu des points critiques liquide-vapeur présentant un maximum en température et un maximum en pression dans le plan (P, T) et possédant un comportement azéotropique négatif. La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte représente le lieu des azéotropes. (\diamond) azéotrope critique.

I.3.7 Azéotropie bornée

On illustre l'azéotropie bornée par le cas peu courant d'un système azéotropique négatif (voir figure I.39). On notera cependant que les phénomènes mis en jeu sont exactement similaires au cas d'une azéotropie bornée positive.

On retrouve également sur ce diagramme un **point de BANCROFT**, c'est-à-dire un point d'intersection des courbes de pression de vapeur saturante des constituants purs. On illustre ainsi la **règle de BANCROFT** qui stipule qu'au niveau d'un point de BANCROFT, le système binaire possède obligatoirement un comportement azéotropique.

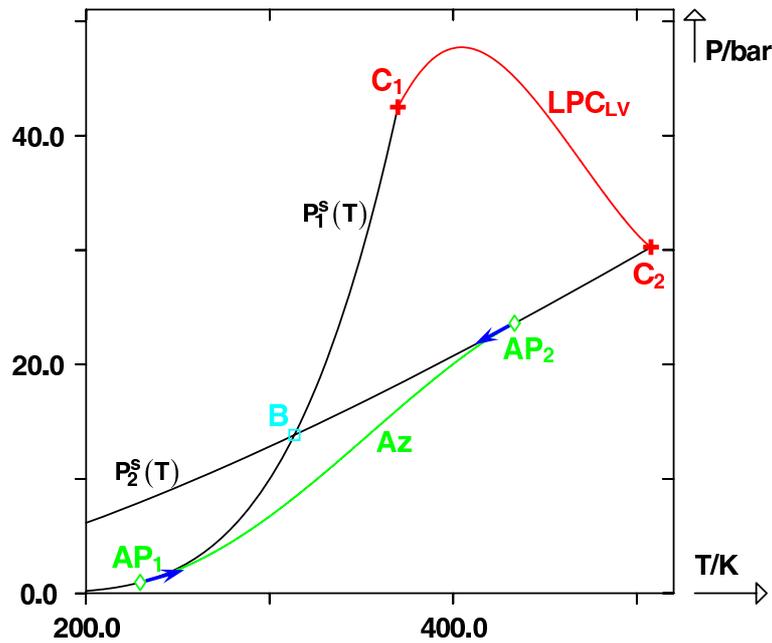


FIGURE I.39 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement azéotropique négatif borné. LPC_{LV} représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. $P_i^s(T)$ représente la courbe de pression de vapeur du corps pur i . Az représente le lieu des azéotropes. B est un point de BANCROFT. C_i , point critique du corps pur i . (\diamond) azéotrope critique.

Similairement au cas de l'azéotropie critique, où une tangente commune est expérimentalement systématiquement observée entre le LPC et le lieu des azéotropes, dans le cas de l'azéotropie bornée, cette tangente commune existe également au niveau des azéotropes purs, entre les courbes de pression de vapeur saturante et le lieu des azéotropes.

Les figures I.40 et I.41 montrent des représentations isothermes des diagrammes de phases qui illustrent la naissance et la mort de l'azéotrope négatif pour le système considéré.

On constate ainsi que l'azéotrope vient naître sur la courbe de pression de vapeur du corps pur 1 ($x_1 = 1$) et se termine sur la courbe de pression de vapeur du corps pur 2 ($x_1 = 0$). Par conséquent, l'azéotrope balaie la totalité de la gamme de composition $[0; 1]$.

Ce même phénomène est illustré par des coupes isobares sur les figures I.42 et I.43.

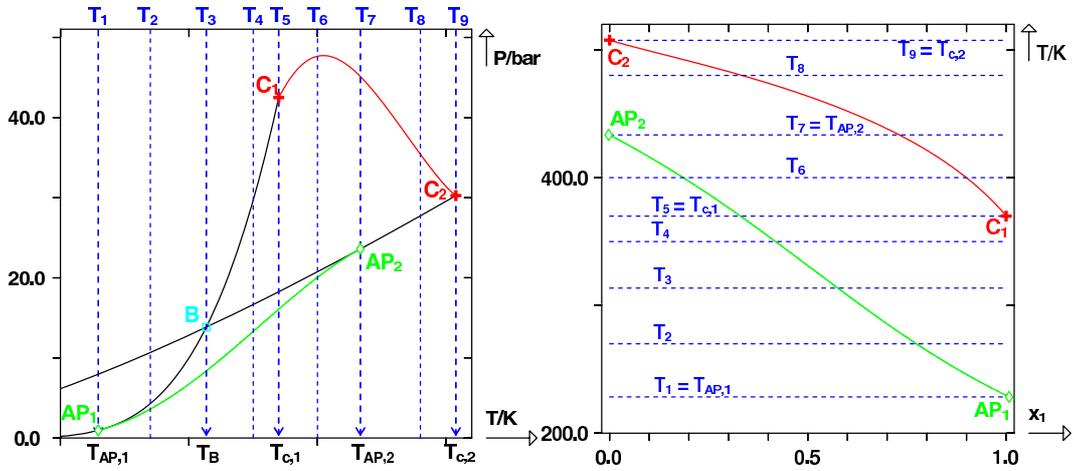


FIGURE I.40 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement azéotrope négatif borné : représentation de coupes isothermes.

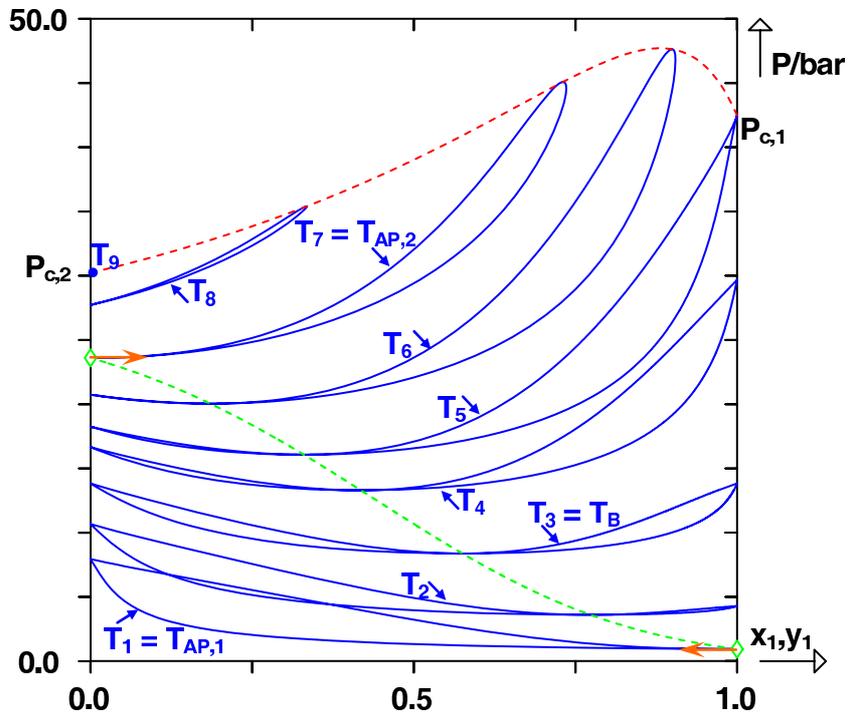


FIGURE I.41 – Diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I possédant un comportement azéotrope négatif borné. La ligne rouge pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte, Az , représente le lieu des azéotropes.

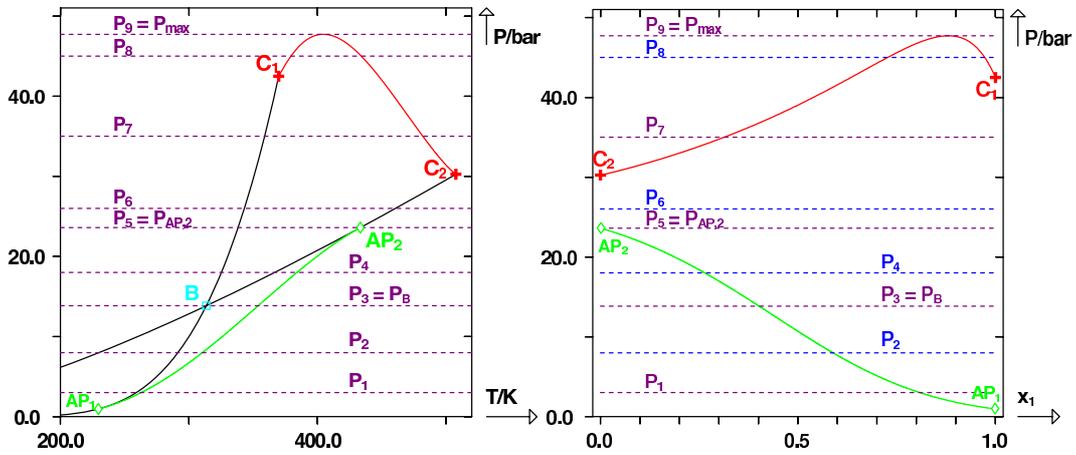


FIGURE I.42 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement azéotropique négatif borné : représentation de coupes isobares.

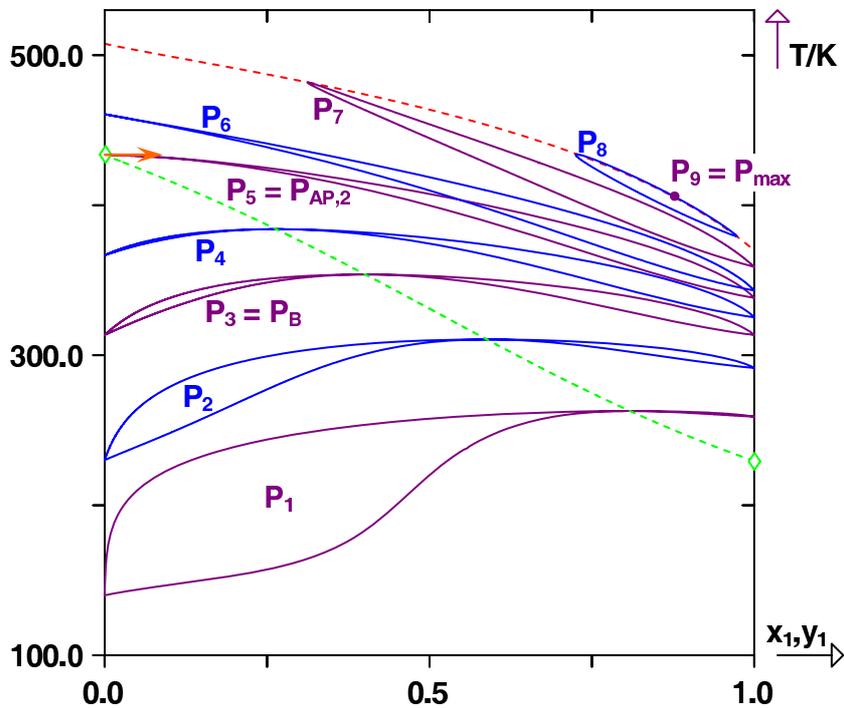


FIGURE I.43 – Diagrammes de phases isobares à des températures subcritiques et supercritiques dans le cas d'un D.E.P.G. de type I possédant un comportement azéotropique négatif borné. La ligne rouge pointillée représente le lieu des points critiques liquide-vapeur. La ligne pointillée verte, Az , représente le lieu des azéotropes.

I.3.8 Double azéotropie

Jusqu'à présent, peu de systèmes conduisant à des doubles azéotropes ont été mesurés expérimentalement (moins d'une dizaine). Sur l'ensemble de ces systèmes, aucun n'a été étudié de manière globale (pas de recherche de la totalité du lieu des azéotropes, pas d'étude du LPC, etc.).

Afin d'illustrer le comportement de tels systèmes, on propose ci-après de représenter le système Benzène(1)/Hexafluorobenzène(2) à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON, des règles de mélange de type VAN DER WAALS et de l'utilisation d'un coefficient d'interaction binaire constant dans le terme attractif de l'équation d'état : $k_{ij} = -0,0132$. Les paramètres des corps purs sont ceux de la banque DIPPR. Cette illustration du comportement double-azéotropique n'est pas exhaustive puisqu'elle ne traite que du cas particulier où l'azéotropie est bornée et vient mourir sur un azéotrope point de selle (AS).

Toutefois, le nombre de configurations envisageables devient très important dans le cas des doubles azéotropes, et il devient par conséquent bien plus difficile de recenser l'ensemble des possibilités. L'exemple proposé est sans doute le plus original d'entre eux mais aussi le plus délicat à comprendre car c'est celui qui s'éloigne le plus de la simple azéotropie.

La figure I.44 représente le D.E.P.G. dans les plans (P, T) et (T, x_1) du système Benzène(1)/Hexafluorobenzène(2), limité aux domaines de température et de pression sur lesquels on rencontre le phénomène de double azéotropie.

Afin de mieux visualiser l'allure du diagramme dans le plan (P, T) , on en propose, figure I.45, une représentation schématique.

Dans le plan (P, T) , on constate que la ligne azéotropique est constituée de deux branches, l'une partant de l'azéotrope pur AP_2 , situé sur la courbe de pression de vapeur saturante du constituant pur 2, l'autre partant de l'azéotrope pur AP_1 , situé sur la courbe de pression de vapeur saturante du constituant pur 1. Ces deux branches se rejoignent au point AS , qui est un azéotrope point de selle. Plus précisément, pour toute température comprise entre T_{AP_2} et T_{AP_1} , il n'existe qu'un seul azéotrope, issu du point AP_2 sur les diagrammes de phases isothermes. A partir de la température T_{AP_1} , un second azéotrope issu de AP_1 fait son apparition sur ces diagrammes. Entre T_{AP_1} et T_{AS} , on visualise le phénomène de double azéotropie sur les diagrammes isothermes. Lorsque la température vaut T_{AS} , les deux azéotropes ont fusionné en un seul, l'azéotrope point de selle. Pour toute température supérieure, il n'existe plus d'azéotrope sur les diagrammes.

La même analyse peut être effectuée en regardant le D.E.P.G. dans le plan (T, x_1) . On y remarque par exemple, que pour toute température comprise entre T_{AP_1} et T_{AS} , il existe deux compositions azéotropiques à température donnée.

Enfin, on notera également que dans le plan (P, T) , l'azéotrope point de selle constitue un point de rebroussement sur le lieu des azéotropes (ceci peut être deviné en regardant le D.E.P.G. réel), tandis que dans le plan (T, x_1) , il n'en est rien : à composition fixée, il n'existe qu'une seule température correspondante sur le lieu des azéotropes (la fonction associée au lieu des azéotropes dans ce plan est *injective*).

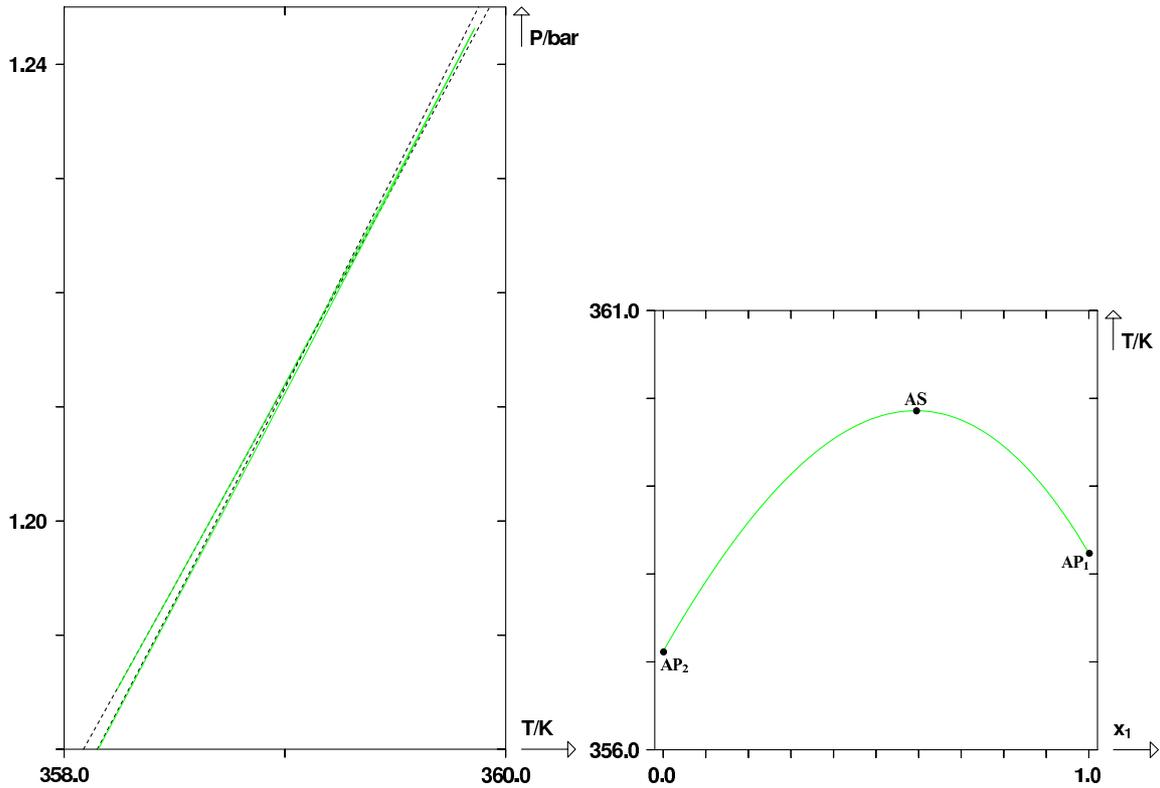


FIGURE I.44 – Représentation de la ligne azéotrope réelle du binaire Benzène(1)/Hexafluorobenzène(2) dans les plans (P, T) et (T, x_1) . Les lignes vertes représente les lieux des azéotropes. Les lignes pointillées représentent les courbes de pression de vapeur saturante.

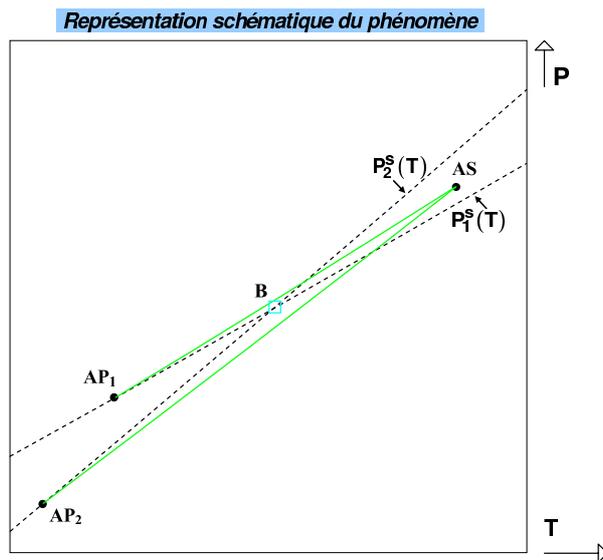


FIGURE I.45 – Représentation schématique de la ligne azéotrope du binaire Benzène(1)/Hexafluorobenzène(2) dans le plan (P, T) . Lignes vertes : lieux des azéotropes. Lignes pointillées : courbes de pression de vapeur saturante. (\square) , point de BANCROFT, noté B . AP , azéotrope pur. AS , azéotrope point de selle.

Afin d'étudier plus en détail le comportement du système binaire, on réalise une série de coupes isothermes comme illustré par la figure I.46.

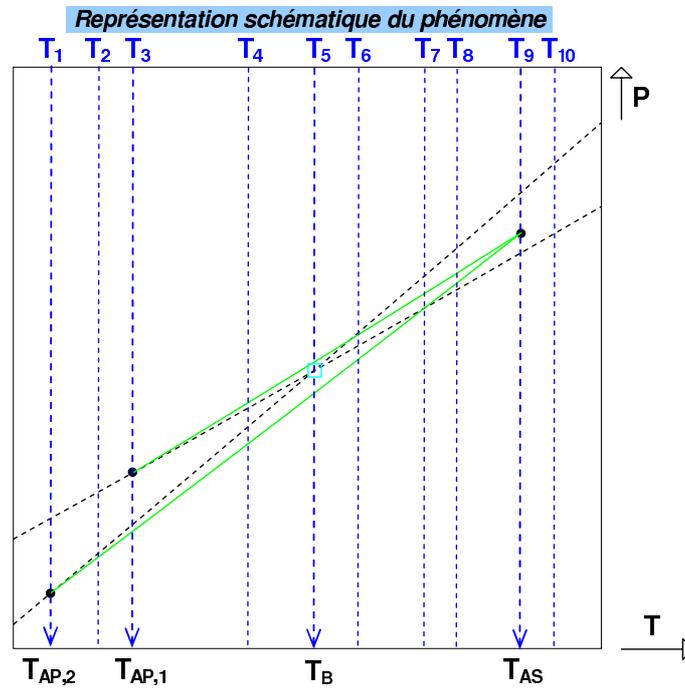


FIGURE I.46 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotropique : représentation de coupes isothermes.

La figure I.47 ci-après, donne les diagrammes de phases du système binaire étudié aux températures T_1 et T_2 . On y constate la présence d'un azéotrope négatif Az_1 qui part de l'axe $x_1 = 0$ et se décale vers la droite. Les pressions de vapeur saturantes sont rangées dans l'ordre : $P_1^s > P_2^s$. Enfin, on notera que les courbes de bulle et de rosée sont extrêmement proches l'une de l'autre (quasiment confondues) sur ces gammes de températures.

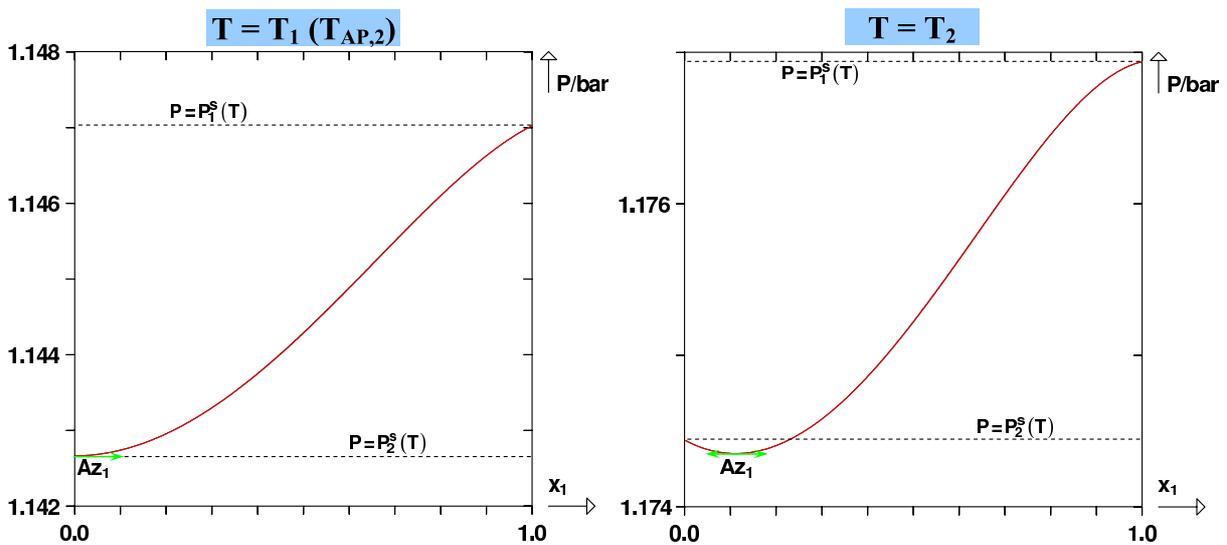


FIGURE I.47 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotropique : diagrammes de phases aux températures T_1 et T_2 . Les lignes pointillées représentent la position des pressions de vapeur saturantes P_1^s et P_2^s à la température du diagramme.

Au fur et à mesure que la température augmente, un second azéotrope, positif, noté Az_2 apparaît (sur l'axe $x_1 = 1$) et se décale vers la gauche, en direction de Az_1 .

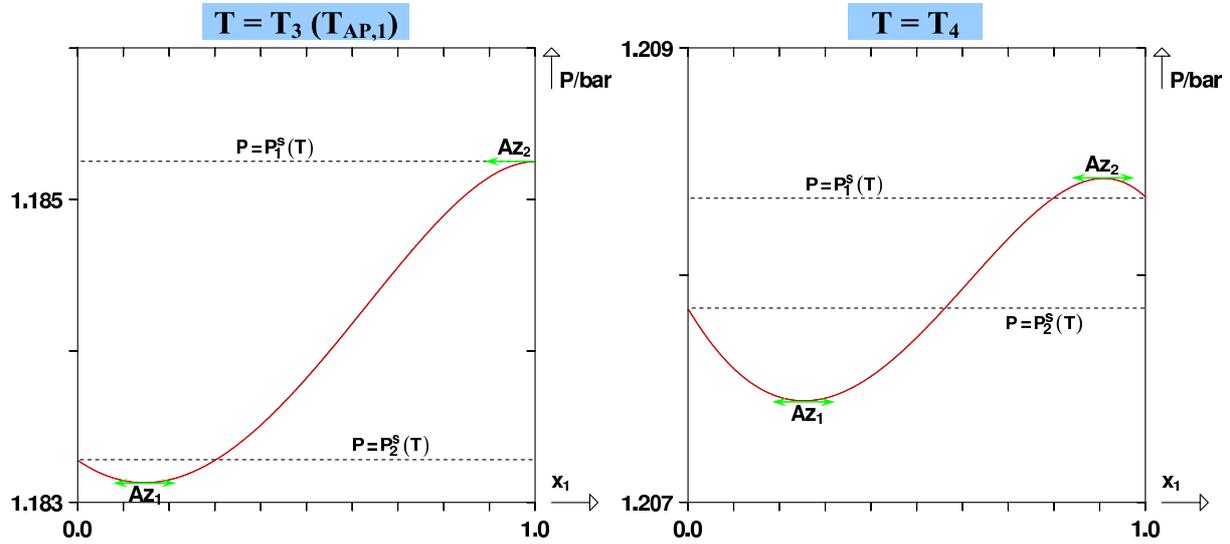


FIGURE I.48 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotrope : diagrammes de phases aux températures T_3 et T_4 . Les lignes pointillées représentent la position des pressions de vapeur saturantes P_1^s et P_2^s à la température du diagramme.

On remarque par ailleurs que les pressions azéotropiques sont telles que :

$$P_{Az_2} > P_1^s > P_2^s > P_{Az_1}$$

La température T_5 correspond à la température T_B du point de BANCROFT. Pour cette raison, on observe $P_1^s = P_2^s$. Pour toute température supérieure à T_B , les pressions de vapeur seront rangées dans l'ordre suivant : $P_2^s > P_1^s$.

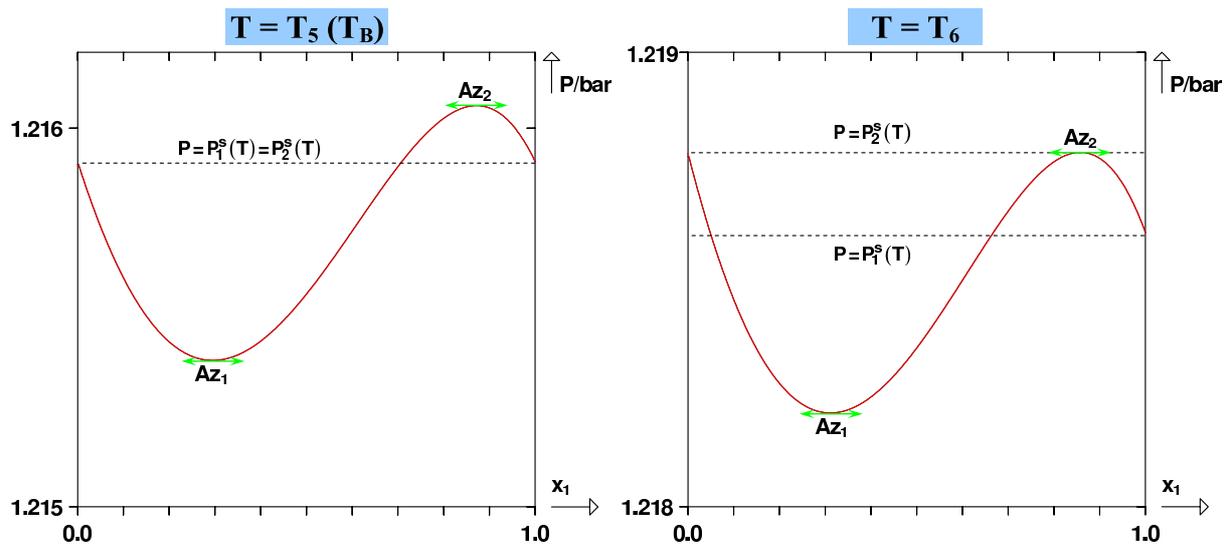


FIGURE I.49 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotrope : diagrammes de phases aux températures T_5 et T_6 . Les lignes pointillées représentent la position des pressions de vapeur saturantes P_1^s et P_2^s à la température du diagramme.

A la température T_6 , on observe sur le D.E.P.G. dans le plan (P, T) , un croisement entre la branche $AP_1 - AS$ du lieu des azéotropes et la courbe $P_2^s(T)$. Pour cette raison, sur le diagramme de phases isotherme correspondant, on constate que la pression azéotropique P_{Az_2} est identique à la pression de vapeur saturante. Au-delà de cette température, on a : $P_{Az_2} < P_2^s(T)$.

A la température T_7 , l'azéotrope négatif Az_1 possède une pression égale à $P_1^s(T)$ (intersection entre la branche $AP_2 - AS$ du lieu des azéotropes et la courbe P_1^s). Au-delà de cette température, on observe l'ordre suivant :

$$P_2^s > P_{Az_2} > P_{Az_1} > P_1^s$$

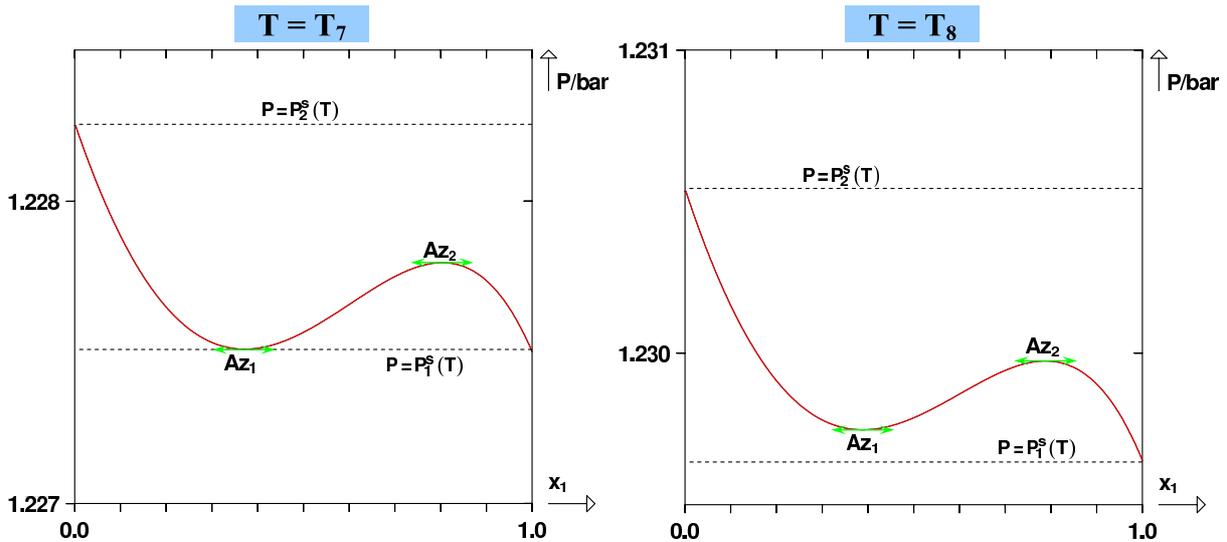


FIGURE I.50 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotropique : diagrammes de phases aux températures T_7 et T_8 . Les lignes pointillées représentent la position des pressions de vapeur saturantes P_1^s et P_2^s à la température du diagramme.

Lorsque la température $T_9 = T_{AS}$ est atteinte (voir figure I.51), les azéotropes Az_1 et Az_2 fusionnent et forment un azéotrope particulier qui n'est pas un extremum simultané des courbes de bulle et de rosée : **l'azéotrope point de selle**. Cet azéotrope correspond à un point d'inflexion à tangente horizontale commun aux courbes de bulle et de rosée sur le diagramme isotherme. On retrouve bien entendu en ce point la caractéristique des azéotropes : $x_1 = y_1$.

Pour toute température supérieure à T_{AS} , il n'y a plus de présence d'azéotrope sur le diagramme de phases isotherme. On y observe alors un fuseau d'équilibre liquide-vapeur presque classique, qui dans un premier temps, semble se souvenir du double azéotrope. Par exemple, le diagramme isotherme à T_{10} de la figure I.51 possède encore un point d'inflexion comme tous les diagrammes isothermes sur lesquels le phénomène de double azéotropie apparaît.

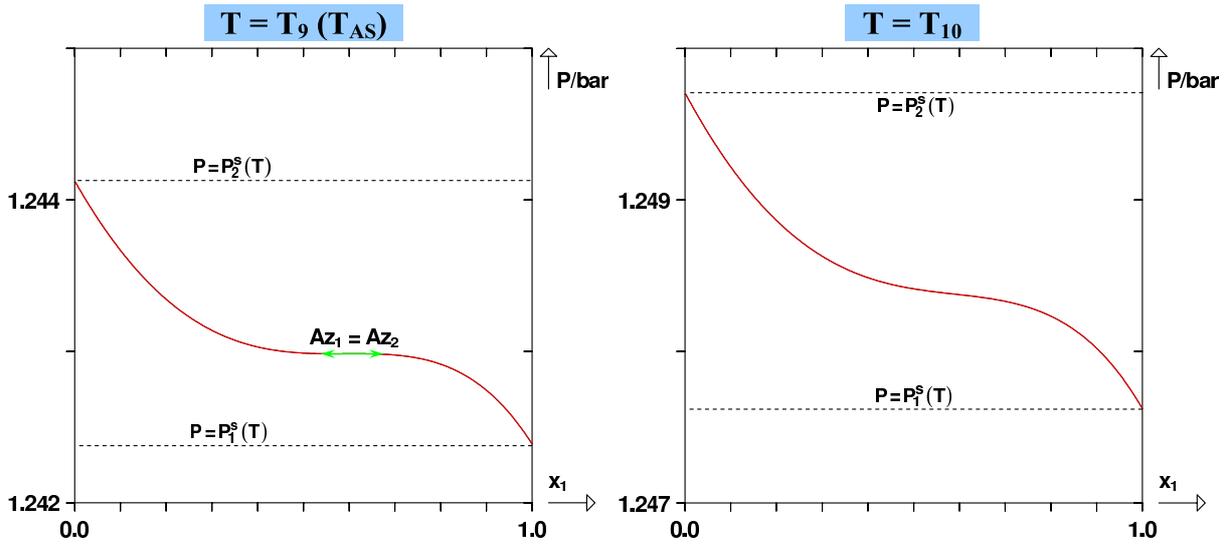


FIGURE I.51 – D.E.P.G. de type I possédant un comportement double azéotrope : diagrammes de phases aux températures T_9 et T_{10} . Les lignes pointillées représentent la position des pressions de vapeur saturantes P_1^s et P_2^s à la température du diagramme.

I.3.9 Les autres diagrammes de type I

Le classement des diagrammes de type I effectué précédemment s'attache à distinguer les diverses singularités susceptibles de surgir sur les lieux des points critiques et des azéotropes. Chacune de ces singularités a été illustrée par un exemple qui, en général, n'en contenait pas d'autres.

En réalité, nombre de diagrammes de type I conjuguent plusieurs de ces singularités, comme l'illustre la figure I.52 ci-après.

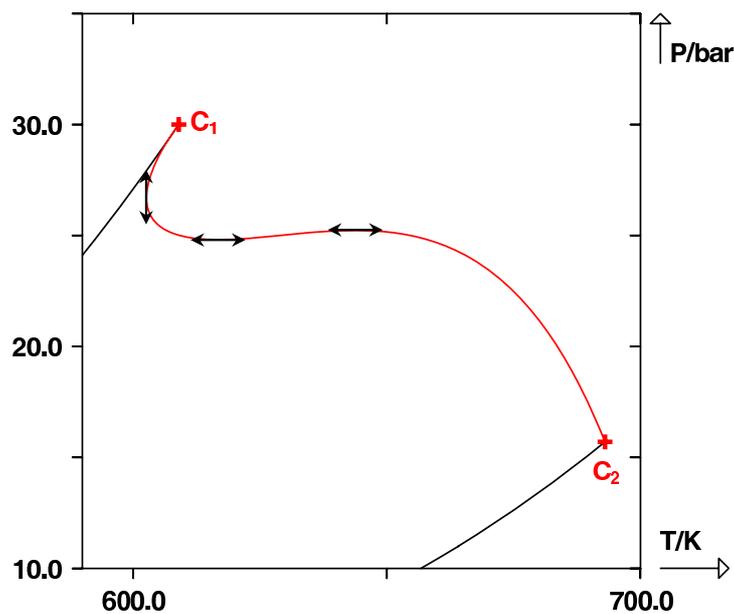


FIGURE I.52 – D.E.P.G. de type I possédant un minimum en température, un minimum et un maximum en pression sur le LPC.

On constate, entre autres, la présence sur le *LPC* :

- d'un point critique hyperbolique à minimum de température,
- d'un point critique hyperbolique à minimum de pression,
- d'un point critique elliptique à maximum de pression.

Pour comprendre l'évolution de ce type de diagrammes, il suffit, comme auparavant, de représenter les coupes isobares et isothermes en s'appuyant sur les explications précédemment données sur chacune des singularités prises séparément.

I.3.10 Remarque générale concernant les lieux des points critiques et les super enveloppes

Est-il possible de définir une *super enveloppe* dans les plans Pxy et Txy ? ou autrement dit, existe-t-il des points qui englobent (ou enveloppent) l'ensemble des domaines diphasiques de tous les diagrammes de phases isothermes et isobares d'un système binaire donné.

En guise de réponse à cette question, plusieurs fois abordée dans divers livres et articles de thermodynamique, certains expliquent que la super enveloppe est en réalité constituée par le lieu des points critiques. Cette réponse est inexacte. Prenons comme exemple, les diagrammes de phases isothermes de la figure I.23 dans le plan Pxy dont on représente plus particulièrement les diagrammes à $T = T_4$ et $T = T_5$ sur la figure ci-après. On y voit en particulier, sur le diagramme isotherme T_5 , le *LPC* traverser le diagramme de phases, ce qui confirme le fait que le *LPC* ne constitue pas une super enveloppe dans le cas général.

D'un point de vue intuitif, pour que le *LPC* constitue une super enveloppe, il serait nécessaire qu'il épouse au voisinage de chaque point critique, la forme de la tangente horizontale qui lui est associé. Ceci n'est a priori jamais le cas (à moins, bien entendu, que le *LPC* soit isobare, ce qui se conçoit difficilement).

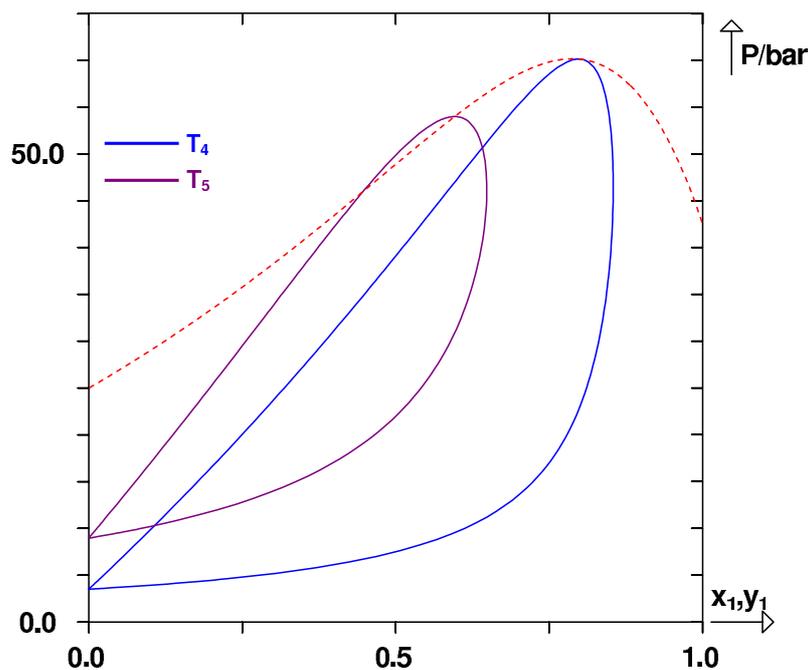


FIGURE I.53 – Illustration du fait que le *LPC* ne constitue pas une super enveloppe des diagrammes de phases isothermes dans le plan Pxy - extrait de la figure I.23

En revanche, le *LPC* se confond avec la super enveloppe au niveau du point critique elliptique à maximum en pression car en ce point, le *LPC* possède une tangente horizontale qui vient se confondre avec celle du point critique lui-même.

Pour comprendre comment tracer la super enveloppe dans les plans Txy et Pxy (et ainsi vérifier son existence), il suffit de se placer dans le plan (P, T) et d'y tracer des enveloppes de phases (lieux des points de bulle et de rosée de composition donnée).

On prend comme exemple le système binaire éthane(1)/n-hexane(2) pour lequel on trace les enveloppes de phases à 10 compositions différentes comprises entre 0 et 1 (voir figure I.54).

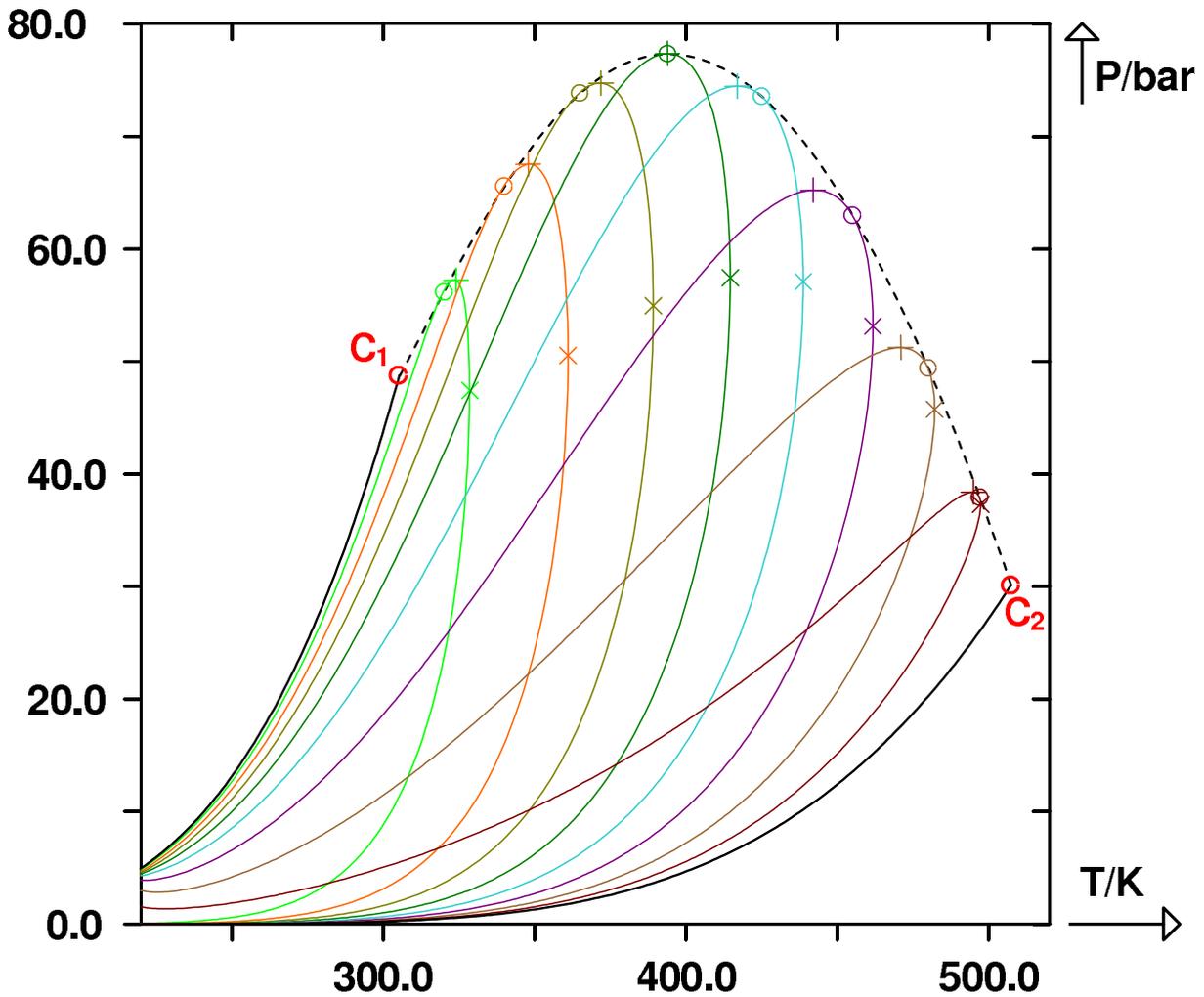


FIGURE I.54 – Binaire éthane(1)/n-hexane(2) représenté à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON. Enveloppes de phases à (titre molaire en éthane, de gauche à droite) 100 %, 97,2745 %, 92,6693 %, 86,1264 %, 77,374 % (point critique elliptique à maximum en pression), 65,7156 %, 50,3629 %, 31,9458 %, 14,1943 %, 0 %. (○) points critiques. (+) maxcondenbars. (×) maxcondentherms. Ligne pointillée noire : lieu des points critiques.

On rappelle qu'un *maxcondenbar* est un maximum en pression sur une enveloppe de phases et qu'un *maxcondentherm* est un maximum en température sur une enveloppe de phases.

Comme expliqué précédemment, on constate qu'au niveau du point critique elliptique à maximum en pression, maxcondenbar et point critique sont confondus.

Par ailleurs, on rappelle que les enveloppes de phases à 0 % et à 100 % sont les courbes de pression

de vapeur saturante des constituants purs. Les points critiques sur ces enveloppes particulières sont alors inévitablement confondus avec les maxcondenbar et maxcondentherm.

Revenons à la super enveloppe. Celle-ci pourrait être définie comme suit.

- Pour une composition donnée, la super enveloppe dans le plan Pxy passe par la pression maximale pour laquelle le binaire est diphasique.
En observant les enveloppes de phases dans le plan (P, T) , on déduit qu'à **composition donnée la pression maximale diphasique est le maxcondenbar de même composition.**
- Idem, pour une composition donnée, la super enveloppe dans le plan Txy passe par la température maximale pour laquelle le binaire est diphasique.
En observant les enveloppes de phases dans le plan (P, T) , on déduit qu'à **composition donnée la température maximale diphasique est le maxcondentherm de même composition.**

► **Conséquence :**

- dans le plan Pxy , la super enveloppe est le lieu des maxcondenbars,
- dans le plan Txy , la super enveloppe est le lieu des maxcondentherms.

Afin d'illustrer ces assertions, on a représenté sur la figure I.55 de nombreux diagrammes de phases isothermes ainsi que les lieux des points critiques, des maxcondenbars et des maxcondentherms.

Comme prévu, le lieu des maxcondenbars constitue une super enveloppe dans le plan Pxy , ce qui n'est pas le cas du lieu des points critiques. Ces deux lieux se confondent en trois points : les corps purs ($x_1 = 0$, $x_1 = 1$) et le point critique elliptique à maximum en pression. Par ailleurs, on constate que le lieu des maxcondenbars décrit les tangentes verticales des diagrammes de phases isothermes. Ces points particuliers correspondent à température donnée au lieu des compositions maximales pour lesquelles le système est diphasique, ce qui correspond en sorte au lieu des maxcondentherms.

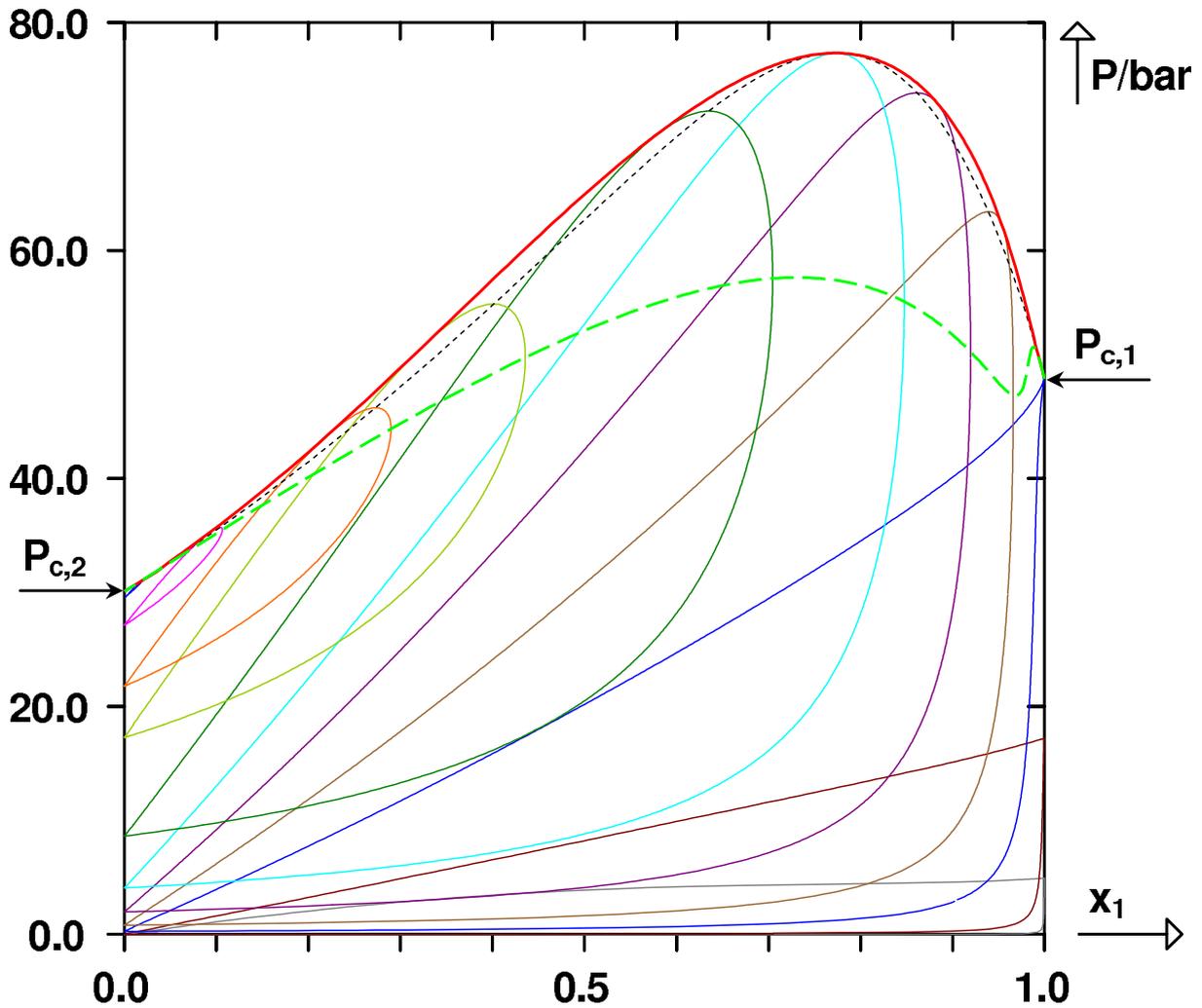


FIGURE I.55 – Binaire éthane(1)/n-hexane(2) représenté à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON. Représentations des diagrammes isothermes à 220 K, 260 K, 305,43 K ($T_{c,1}$), 335 K, 365 K, 394 K, 430 K, 470 K, 485 K, 500 K et 506 K. La ligne pointillée noire représente le lieu des points critiques (lieu des sommets), la ligne continue rouge représente le lieu des maxcondenbars, c'est-à-dire la super enveloppe et la ligne traitillée verte représente le lieu des maxcondentherms (i.e. le lieu des tangentes verticales).

Passons à présent aux plans Txy . Sur la figure I.56 de nombreux diagrammes de phases isobares ainsi que les lieux des points critiques, des maxcondenbars et des maxcondentherms correspondants sont représentés.

Comme précédemment, on vérifie que dans ce cas, la super enveloppe correspond au lieu des maxcondentherms. De manière symétrique au cas du plan Pxy , le lieu des maxcondenbars définit à présent le lieu des tangentes verticales (c'est le lieu à pression donnée, de la composition diphasique maximale accessible).

Enfin, on constate à nouveau que le lieu des points critiques ne constitue pas une super enveloppe. Il se confond avec la super enveloppe au niveau des corps purs, c'est-à-dire en $x_1 = 0$ et en $x_1 = 1$.

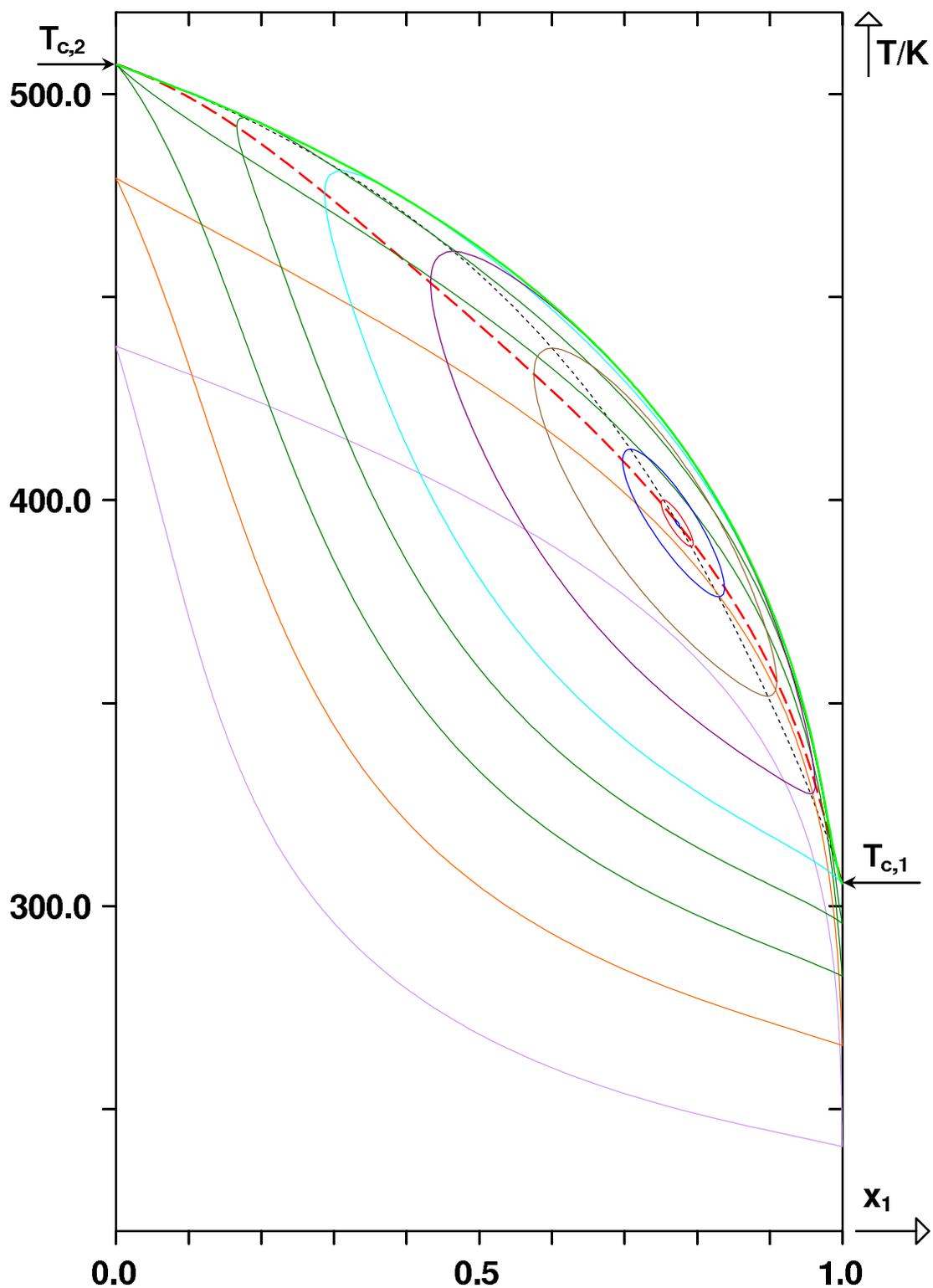


FIGURE I.56 – Binaire éthane(1)/n-hexane(2) représenté à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON. Représentations des diagrammes isobares à 10 bar, 20 bar, 30,1037 bar ($P_{c,2}$), 40 bar, 48,7475 bar ($P_{c,1}$), 60 bar, 70 bar, 76 bar, 77,2 bar, 77,33 bar. La ligne pointillée noire représente le lieu des points critiques (lieu des sommets), la ligne traitillée rouge représente le lieu des maxcondensars (i.e. le lieu des tangentes verticales) et la ligne continue verte représente le lieu des maxcondentherms (i.e. la super enveloppe).

I.4 Points critiques terminaux

Dans le plan (P, T) , les lignes triphasiques sont bornées (ou délimitées) par ce que l'on appelle un **point critique terminal** (noté PCT).

Il y en a donc en général deux par ligne triphasique : un premier à basse température et basse pression et un deuxième à plus haute température et plus haute pression. L'adjectif *terminal* signifie *qui marque le début* ou *qui marque la fin* d'une ligne triphasique. Le PCT situé à basse température et basse pression (endroit où prend naissance la ligne triphasique) est appelé **point critique terminal inférieur**, noté $PCTI$. On le symbolise par un triangle orienté vers le bas : \blacktriangledown . Comme le montre la figure I.57 ci-après, ce PCT peut ne pas exister si la ligne triphasique persiste jusqu'à des températures très basses.

Le PCT situé à plus haute température et plus haute pression (endroit où prend fin la ligne triphasique) est appelé **point critique terminal supérieur**, noté $PCTS$. On le symbolise par un triangle orienté vers le haut : \blacktriangle .

Au niveau d'un PCT , deux des trois phases en équilibre fusionnent, définissant ainsi un point critique. Si les deux phases liquides de l'équilibre triphasique fusionnent, alors une ligne de points critiques liquide-liquide démarre de ce point. On le notera $PCT (LL)$: point critique terminal (supérieur ou inférieur) liquide-liquide.

Si la phase vapeur fusionne avec l'une des deux phases liquides, alors le PCT est un point critique liquide-vapeur et une ligne de points critiques liquide-vapeur démarre de ce PCT . On le notera $PCT (LV)$: point critique terminal (supérieur ou inférieur) liquide-vapeur.

Les D.E.P.G. de type II, III, IV, V et VI, que l'on s'apprête à décrire dans les paragraphes qui suivent, possèdent tous sans exception un ou plusieurs points critiques terminaux, à la différence des diagrammes de type I précédemment explicités. On récapitule dans le tableau ci-dessous, le nombre de points critiques terminaux selon le type du D.E.P.G. :

Type du D.E.P.G.	Nombre de points critiques terminaux	
	<i>supérieurs</i>	<i>inférieurs</i>
I	0	0
II	1	0
III	1	0
IV	2	1
V	1	1
VI	1	1

TABLE I.2 – Nombre de points critiques terminaux suivant le type du D.E.P.G.

I.5 Diagrammes de type II

I.5.1 Définition et description

Les systèmes binaires possédant un comportement de type II [1,3,5] ont à l'instar des systèmes possédant un comportement de type I, une ligne critique liquide-vapeur continue entre les points critiques C_1 et C_2 des deux corps purs 1 et 2 qui les constituent.

Cependant, à la différence des diagrammes de type I, les diagrammes de type II possèdent une seconde ligne critique : un lieu des points critiques liquide-liquide, généralement à basse température. Cette ligne critique liquide-liquide démarre sur un point critique appelé **point critique terminal supérieur** ($PCTS$). Elle se prolonge ensuite jusqu'aux pressions infinies (elle ne possède pas de borne supérieure). Le point critique terminal supérieur est le point terminal d'une ligne triphasique liquide-liquide-vapeur qui débute à très basse température.

Un exemple de comportement de type II est proposé sur la figure I.57 ci-dessous.

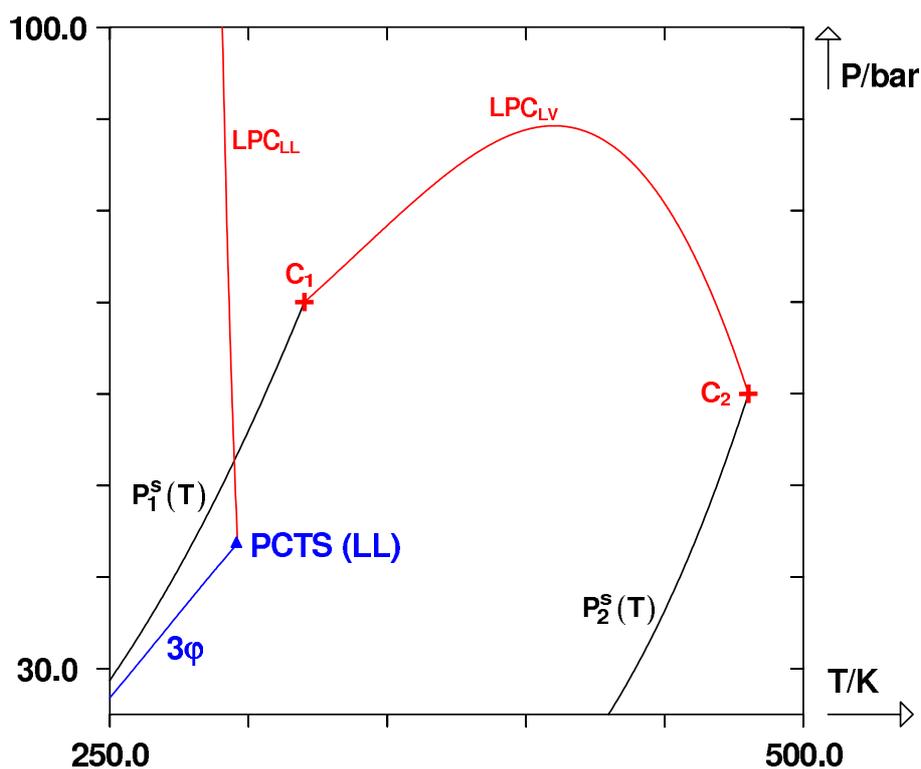


FIGURE I.57 – D.E.P.G. de type II. LPC_{LV} , lieu des points critiques liquide-vapeur. LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . 3ϕ , ligne triphasique. $PCTS(LL)$, point critique terminal supérieur liquide-liquide. C_i , point critique du corps pur i .

De nombreuses configurations différentes sont envisageables dans les diagrammes de type II.

- Tout d'abord, le lieu des points critiques liquide-vapeur (LPC_{LV}) peut montrer des formes aussi variées que celles présentées dans le paragraphe traitant du comportement de type I.
- Le lieu des points critiques liquide-liquide peut également, mais dans une moindre mesure, posséder des formes assez variées. Le concernant, la température critique peut être une fonc-

tion croissante de la pression critique ou une fonction décroissante (c'est le cas présenté sur la figure I.57). Cette fonction peut posséder un minimum dans le plan (T, P) (dans ce cas, le D.E.P.G. admet un point critique liquide-liquide hyperbolique à minimum en température) ou un maximum (et dans ce cas, le D.E.P.G. admet un point critique liquide-liquide elliptique à maximum en température).

Toutefois, il convient de préciser que les lignes critiques liquide-liquide subissent généralement une influence assez faible de la pression ; par conséquent, la pente dP_c/dT_c de ces lignes est très importante. Elles apparaissent ainsi souvent presque verticales dans le plan (P, T) .

- Le lieu des azéotropes, s'il existe, peut ne pas interférer avec la ligne triphasique ; il se comporte dans ce cas, de manière similaire à ceux présentés précédemment avec les diagrammes de type I.

Il peut également interférer avec la ligne triphasique et donner ainsi naissance à un hétéroazéotrope.

I.5.2 Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T)

On choisit comme exemple le D.E.P.G. présenté sur la figure I.57. On effectue à présent des coupes isothermes à des températures subcritiques et supercritiques afin de décrire l'évolution du comportement du système.

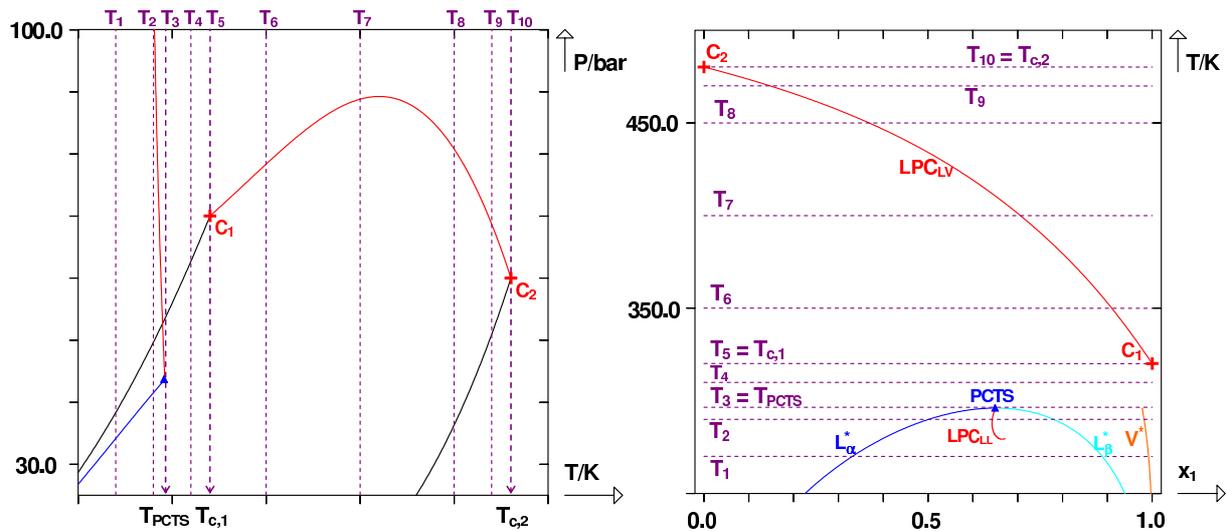


FIGURE I.58 – D.E.P.G. de type II dont le lieu des points critiques liquide-liquide LPC_{LL} est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) : représentation de coupes isothermes.

► Nomenclature :

Par la suite, lorsque deux phases liquides sont en équilibre, on les nommera phase liquide α (L_α) et phase liquide β (L_β). Dans le cas d'un équilibre triphasique, on rajoute l'indice * aux phases mises en jeu. Ainsi, si les phases liquide α , liquide β et vapeur sont en équilibre triphasique, les différentes phases seront symbolisées par les lettres L_α^* , L_β^* et V^* . Cette convention est par exemple utilisée dans le plan (T, x_1) de la figure I.58.

Revenons à présent à l'étude du comportement du système binaire $\{1 - 2\}$.

Les figures I.59 et I.60 donnent les diagrammes de phases isothermes aux températures T_1 et T_2 .

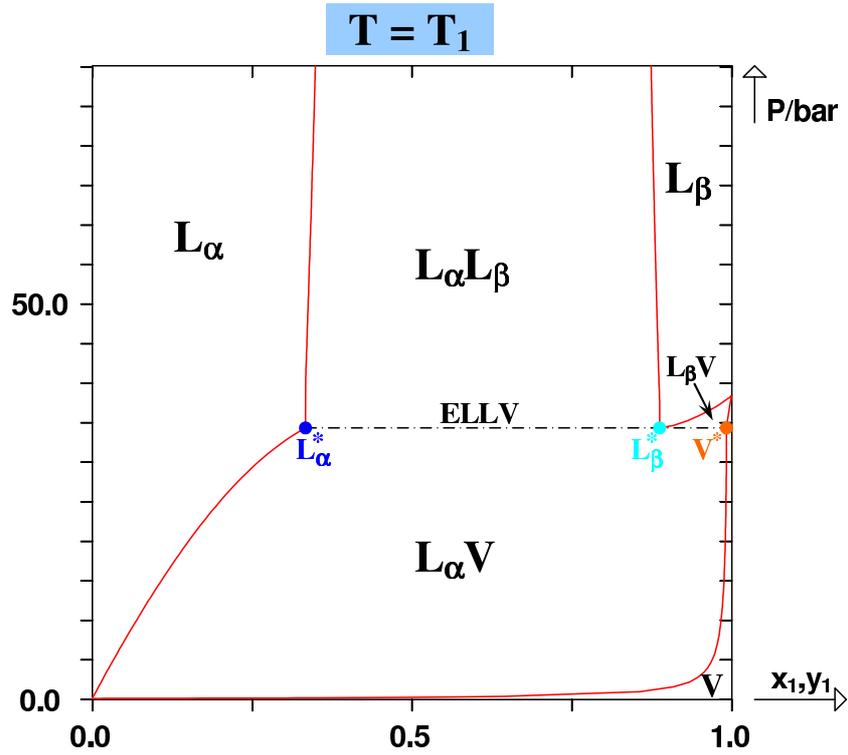


FIGURE I.59 – Diagramme de phases isotherme à la température T_1 ($T_1 < T_{PCTS}$) dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

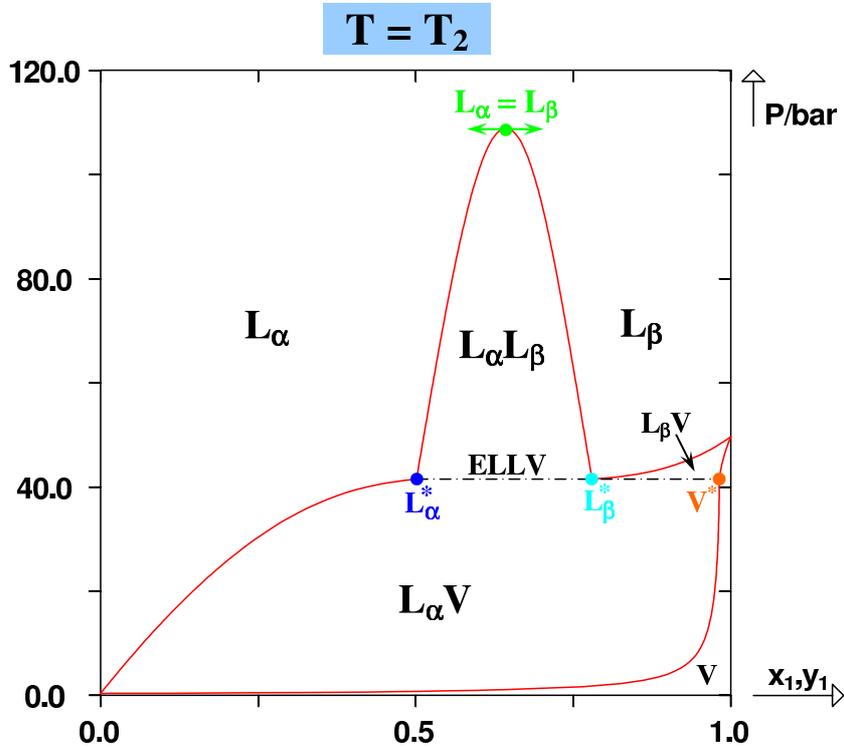


FIGURE I.60 – Diagramme de phases isotherme à la température T_2 (inférieure à T_{PCTS} mais voisine de celle-ci) dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

Sur le premier diagramme (figure I.59), le système binaire montre à la température T_1 un équilibre triphasique $L_\alpha^* L_\beta^* V^*$. La pression de cet équilibre triphasique, notée P^* , est comprise entre les pressions de vapeur saturante des corps purs 1 et 2 : $P_2^s(T_1) < P^*(T_1) < P_1^s(T_1)$.

On distingue sur ce diagramme trois domaines d'équilibre diphasiques différents :

- En-dessous de la ligne triphasique, le domaine $L_\alpha V$,
- Au-dessus de la ligne triphasique, les domaines $L_\alpha L_\beta$ et $L_\beta V$.

On peut noter que l'équilibre $L_\alpha L_\beta$ subit peu l'influence de la pression. Ce domaine diphasique est couramment appelé *cheminée liquide-liquide* en raison des droites presque verticales qui le délimitent. Ce domaine n'est a priori pas fermé. Il se peut qu'il le soit par un point critique liquide-liquide (comme c'est le cas sur la figure I.60) mais que ce point ait une pression tellement grande qu'elle ne puisse être détectée (typiquement $> 5000 \text{ bar}$).

Sur le diagramme de la figure I.60 à la température T_2 très voisine de la température T_{PCTS} du point critique terminal supérieur (*PCTS*), on constate que le domaine d'équilibre liquide-liquide a rétréci. Cette fois-ci, on visualise un point critique liquide-liquide ($L_\alpha = L_\beta$) qui ferme le domaine $L_\alpha L_\beta$.

On montre ainsi que plus l'on se rapproche en température du *PCTS* et plus le domaine liquide-liquide diminue. Lorsque $T = T_{PCTS}$, le domaine $L_\alpha L_\beta$ est réduit à un unique point comme le prouve la figure I.61.

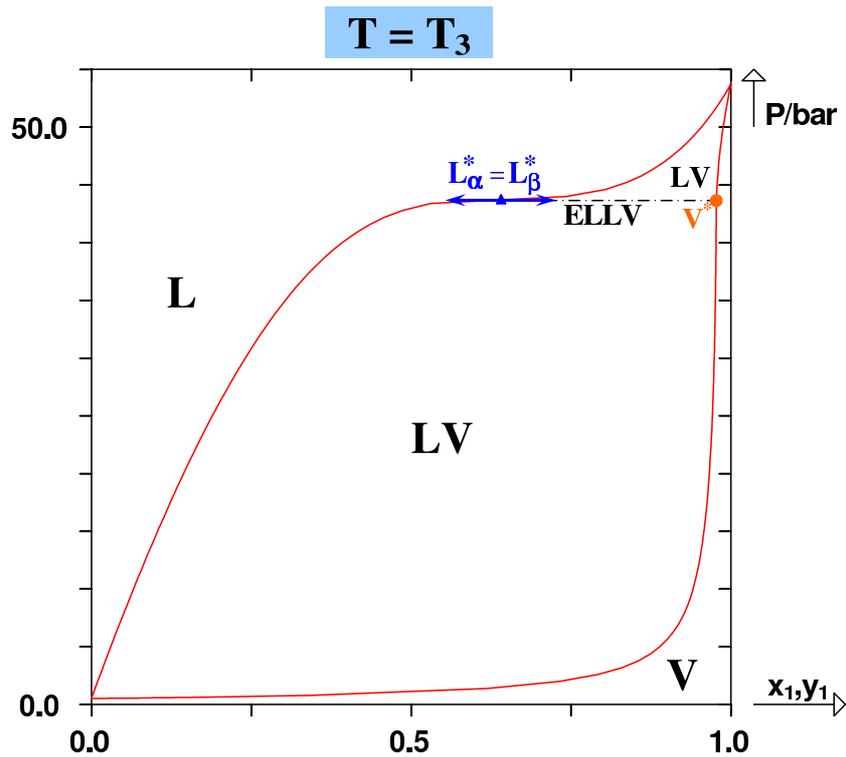


FIGURE I.61 – Diagramme de phases isotherme à la température T_{PCTS} dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le *LPC* liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

A la pression du *PCTS*, deux phases sont en équilibre :

- une phase critique liquide-liquide $L_\alpha^* = L_\beta^*$ (*PCTS*), résultat de la fusion entre les deux phases liquides en équilibre triphasique L_α^* et L_β^* .
- une phase vapeur V^* en équilibre avec le point critique $L_\alpha^* = L_\beta^*$.

On peut également noter que le point critique terminal $L_\alpha^* = L_\beta^*$ est caractérisé par un point d'inflexion à tangente horizontale sur la courbe de bulle isotherme :

$$\left(\frac{\partial P_{\text{bulle}}}{\partial x_1} \right) \Big|_{T=T_{PCTS}} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P_{\text{bulle}}}{\partial x_1^2} \right) \Big|_{T=T_{PCTS}} = 0$$

Pour toute température légèrement supérieure à celle du $PCTS$, il n'y a plus présence d'équilibre liquide-liquide, ni d'équilibre triphasique.

Les diagrammes de phases isothermes aux températures $T > T_{PCTS}$ sont très semblables à ceux observés dans le cas de D.E.P.G. de type I comme le montre la figure I.62 ci-après.

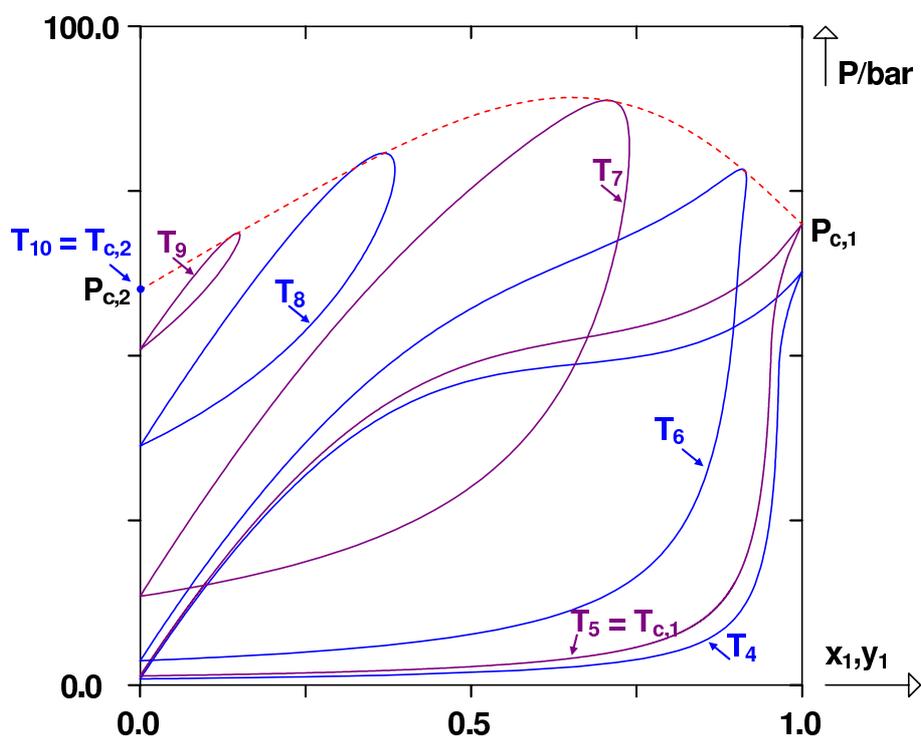


FIGURE I.62 – Diagrammes de phases isothermes à des températures $> T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) . La ligne rouge pointillée représente le LPC_{LV} .

On peut cependant remarquer sur les diagrammes isothermes aux températures T_4 et T_5 la présence d'un point d'inflexion qui rappelle la présence d'un domaine diphasique liquide-liquide aux températures antérieures.

Passons à présent à l'étude de l'évolution des diagrammes isobares du système binaire étudié. Les coupes isobares réalisées sont représentées sur la figure I.63.

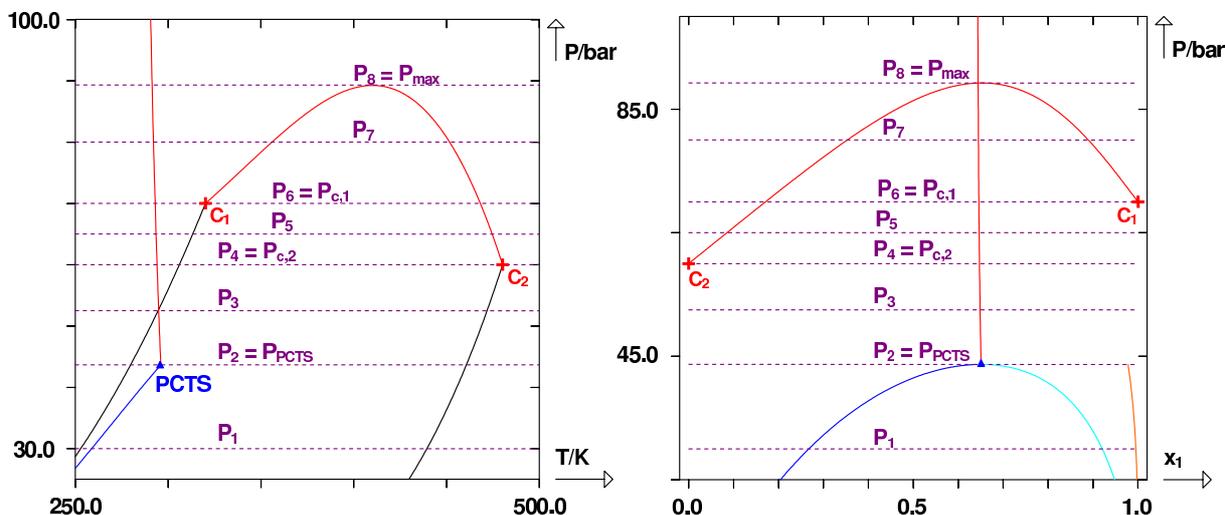


FIGURE I.63 – D.E.P.G. de type II dont le lieu des points critiques liquide-liquide LPC_{LL} est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) : représentation de coupes isobares.

A la pression $P = P_1$, le diagramme isobare possède une ligne d'équilibre triphasique $L_\alpha^* L_\beta^* V^*$. Cette ligne est surmontée du domaine diphasique $L_\alpha V$. En-dessous, on trouve les domaines $L_\alpha L_\beta$ (principalement) et $L_\beta V$ (beaucoup plus discret).

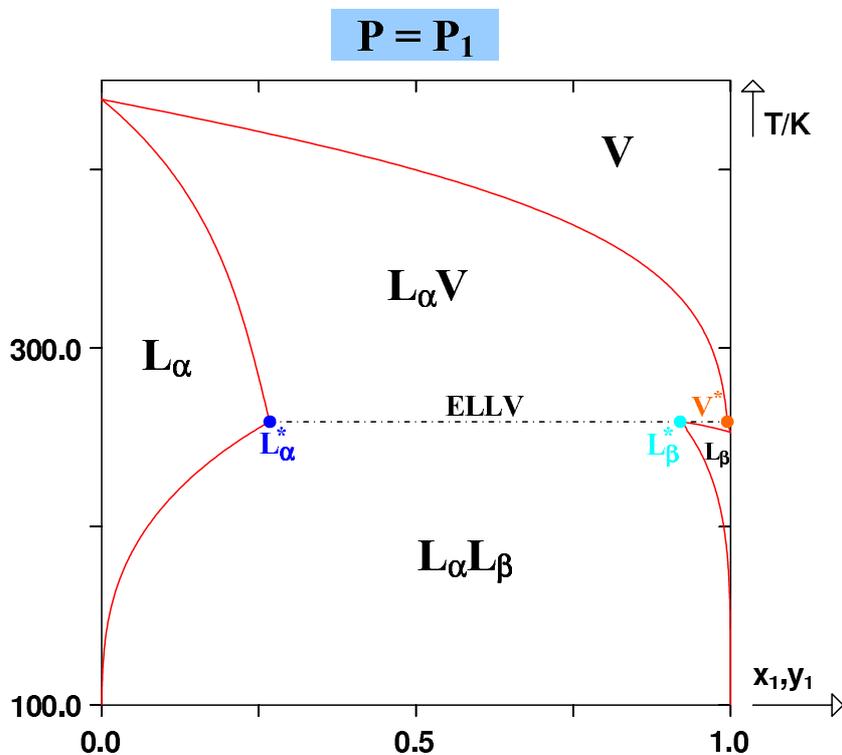


FIGURE I.64 – Diagramme de phases isobare à la pression $P_1 < P_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

Au fur et à mesure que la pression se rapproche de celle du $PCTS$, la ligne d'équilibre $L_\alpha^*L_\beta^*$ rétrécit. Les domaines $L_\alpha V$ et $L_\alpha L_\beta$ semblent se séparer. Lorsque la pression du point critique terminal P_{PCTS} est atteinte, les domaines $L_\alpha V$ et $L_\alpha L_\beta$ sont tangents. Ils ne possèdent plus qu'un point de contact qui est un point critique $L_\alpha^* = L_\beta^*$ qui témoigne de la fusion des deux phases liquides triphasiques.

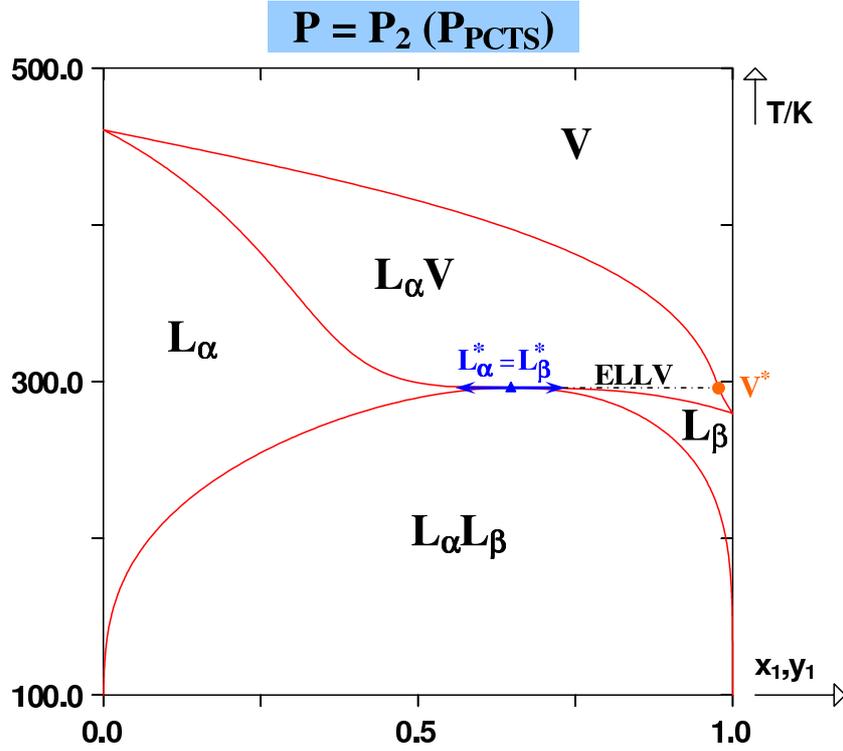


FIGURE I.65 – Diagramme de phases isobare à la pression $P_2 = P_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

Ce point critique $L_\alpha^* = L_\beta^*$ associé au point représentatif de la phase vapeur triphasique constitue le $PCTS$. Comme dans le cas des diagrammes isothermes, la courbe de bulle isobare admet un point d'inflexion à tangente horizontale au niveau du $PCTS$:

$$\left(\frac{\partial T_{\text{bulle}}}{\partial x_1} \right) \Big|_{P=P_{PCTS}} = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 T_{\text{bulle}}}{\partial x_1^2} \right) \Big|_{P=P_{PCTS}} = 0$$

Pour toute pression supérieure à P_{PCTS} , les domaines LV et $L_\alpha L_\beta$ sont disjoints.

La figure I.66 représente les diagrammes isobares pour les pressions P_3 à P_8 .

La première caractéristique que l'on peut relever sur ces six diagrammes est la faible influence de la pression sur le domaine diphasique liquide-liquide dont la forme reste quasiment identique lorsque la pression augmente. Par ailleurs, le domaine liquide-vapeur évolue de manière complètement similaire aux représentations isobares dans le cas de D.E.P.G. de type I avec maximum en pression. A partir de la pression $P_4 = P_{c,2}$, le domaine liquide-vapeur possède un point critique liquide-vapeur $L = V$ supérieur, puis, lorsque la pression $P_6 = P_{c,1}$ est atteinte, un second point critique liquide-vapeur, inférieur cette fois-ci, apparaît. Entre P_6 et $P_8 = P_{max}$, le domaine liquide-vapeur se rétrécit et les deux points critiques, inférieur et supérieur, se rapprochent pour fusionner en $P_8 = P_{max}$. Le domaine liquide-vapeur se réduit alors à un unique point qui est appelé point critique elliptique à maximum en pression.

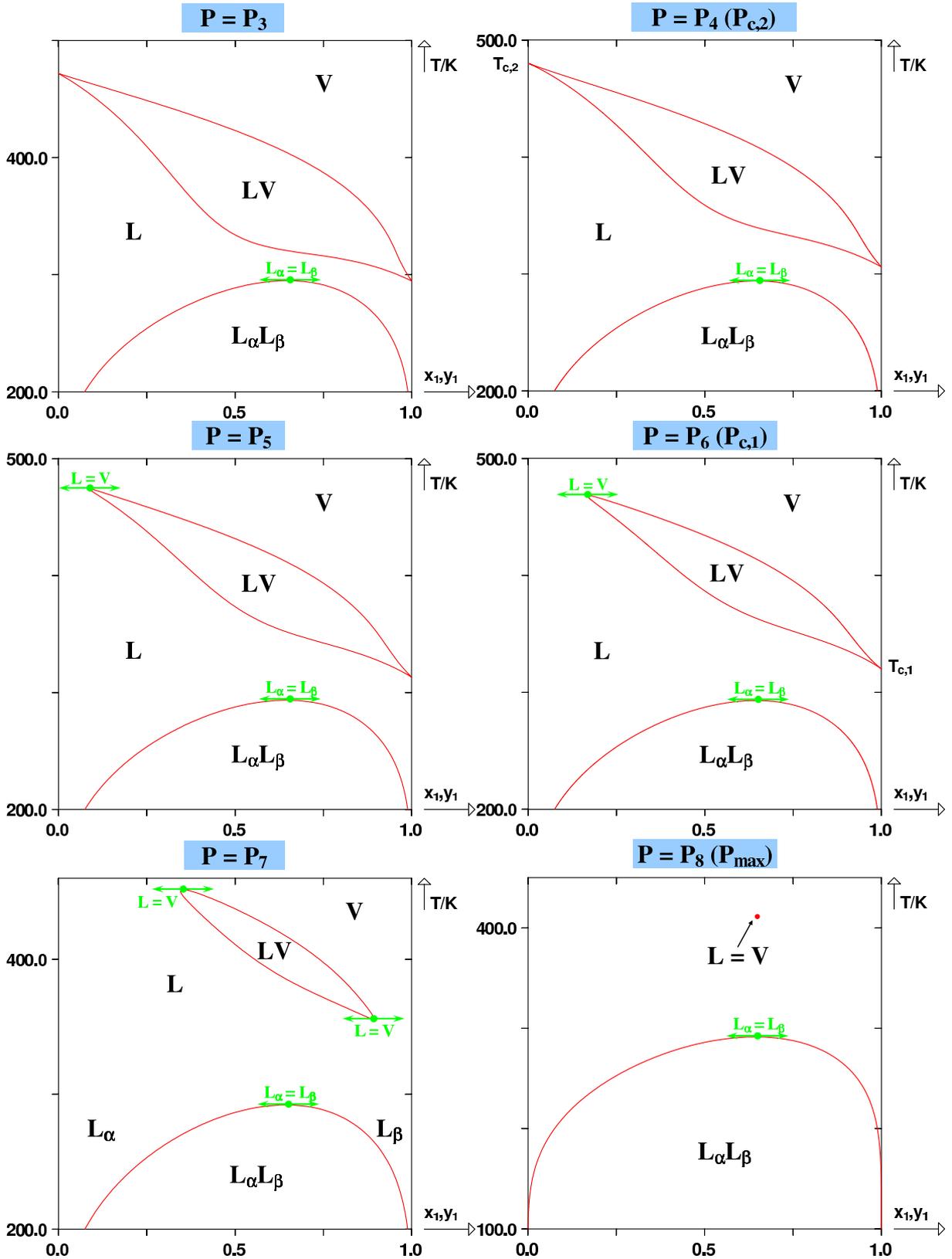


FIGURE I.66 – Diagrammes de phases isobares à des pressions supérieures à celles du $PCTS$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction décroissante de la température dans le plan (P, T) .

I.5.3 Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide est une fonction croissante de la température dans le plan (P, T)

Pour illustrer ce cas, on se concentre sur le voisinage du domaine triphasique et du $PCTS$ (voir figure I.67).

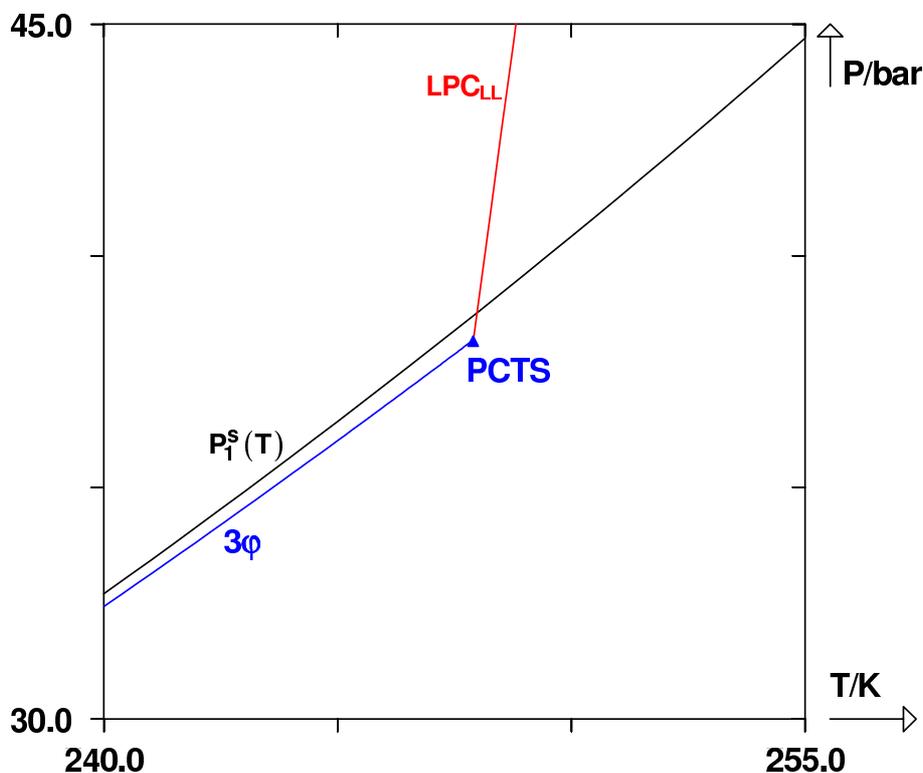


FIGURE I.67 – Extrait d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des points critiques liquide-liquide LPC_{LL} est croissant avec la température. $P_1^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur 1. 3ϕ , ligne triphasique. $PCTS$, point critique terminal supérieur.

Contrairement au cas précédent où les points critiques liquide-liquide se rencontraient à $T < T_{PCTS}$, il n'existe des points critiques liquide-liquide qu'à des températures supérieures à celle du $PCTS$. Pour comprendre l'évolution des diagrammes de phases isothermes dans ce cas, on se place à une température $T < T_{PCTS}$ (figure I.68).

Lorsque le LPC liquide-liquide était une fonction décroissante de la température, on constatait, en augmentant la température jusqu'à celle du $PCTS$, que le domaine liquide-liquide venait disparaître en s'incorporant dans le domaine liquide-vapeur.

Dans le cas présent, le domaine liquide-vapeur semble accoucher du domaine liquide-liquide (le domaine liquide-liquide émerge du liquide-vapeur).

Lorsque la température du $PCTS$ est atteinte, le point critique $L_\alpha^* = L_\beta^*$ est commun aux domaines liquide-vapeur et liquide-liquide.

En augmentant encore légèrement la température, les domaines liquide-liquide et liquide-vapeur se séparent (voir figure I.69). Plus on s'éloigne du $PCTS$ et plus la pression du point critique liquide-liquide augmente, de sorte qu'assez rapidement, ce domaine liquide-liquide débute à des pressions si élevées qu'il n'est plus représenté sur les diagrammes de phases isothermes.

N.B. : On n'effectue pas de coupes isobares dans ce cas car elles seraient complètement similaires à celles montrées précédemment (paragraphe I.5.2).

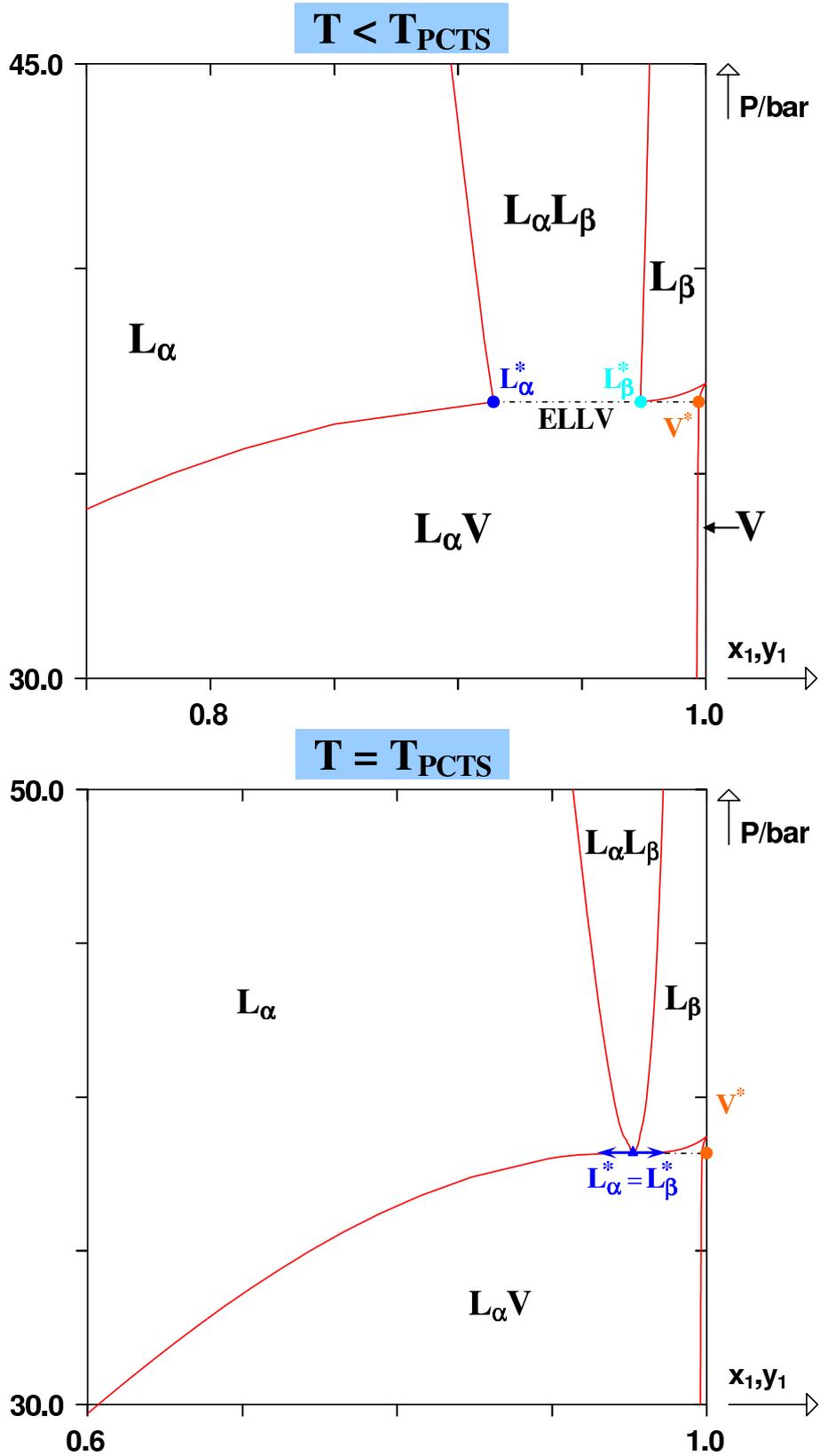


FIGURE I.68 – Diagrammes de phases isothermes à deux températures : $T < T_{PCTS}$ et $T = T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction croissante de la température dans le plan (P, T) .

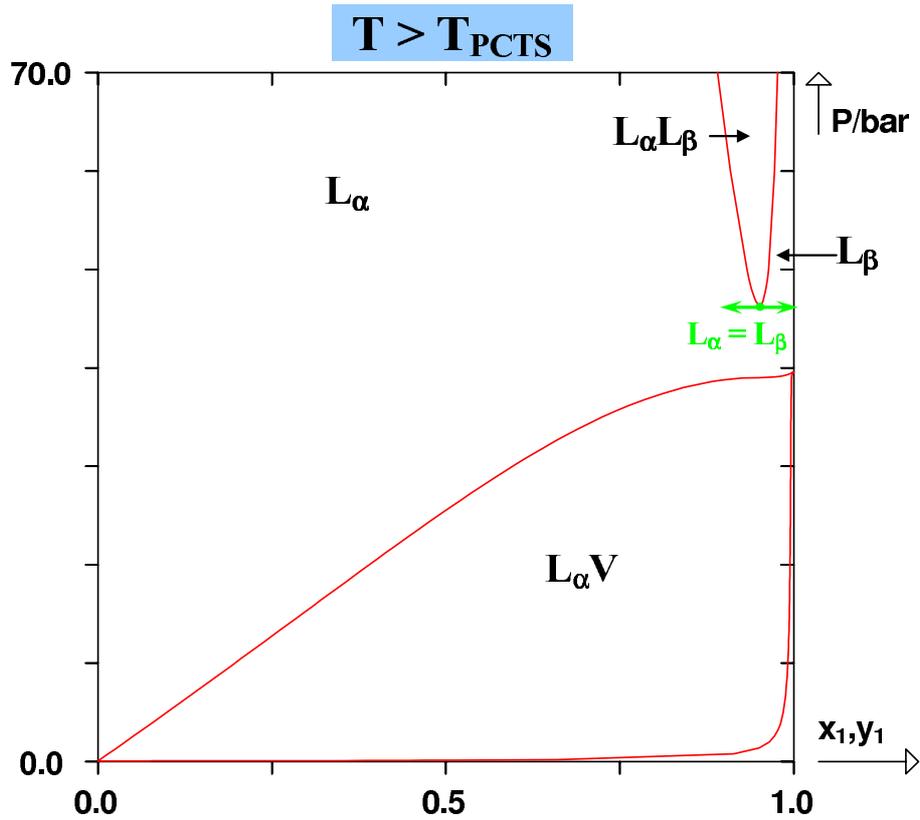


FIGURE I.69 – Diagramme de phases isotherme à une température $T > T_{PCTS}$ voisine du $PCTS$ dans le cas d’un D.E.P.G. de type II dont le LPC liquide-liquide est une fonction croissante de la température dans le plan (P, T) .

I.5.4 Cas où le lieu des points critiques liquide-liquide possède un extremum en température

Ce cas, pas franchement courant, peut apparaître sur certains systèmes, généralement à haute pression (typiquement $> 500 \text{ bar}$). Un minimum en température, à l’instar du phénomène observé sur le lieu des points critiques liquide-vapeur (paragraphe I.3.2) correspond à un *point critique hyperbolique à minimum en température*. S’il s’agit d’un maximum, il est appelé *point critique elliptique à maximum en température*.

Bien entendu, le cas d’un extremum sur le LPC liquide-liquide est un cas hybride entre les deux précédemment présentés où le LPC liquide-liquide est soit une fonction croissante, soit une fonction décroissante de la température.

On donne ci-après (figure I.70), un exemple succinct de ce type de comportement afin de fixer les idées. Dans ce cas, le LPC liquide-liquide admet un minimum en température (à $T = T_{min}$). A une température $T < T_{min}$, le diagramme de phases isotherme contient un unique domaine diphasique liquide-liquide. Lorsque T_{min} est atteinte, le domaine se sépare en deux parties distinctes possédant un point de contact qui est le point critique liquide-liquide hyperbolique à minimum en température. Pour une température légèrement supérieure (voir illustration figure I.70), le diagramme de phases isotherme contient deux domaines diphasiques liquide-liquide ainsi que deux points critiques liquide-liquide, l’un supérieur (minimum des courbes de bulle et de rosée), l’autre inférieur (maximum des courbes de bulle et de rosée).

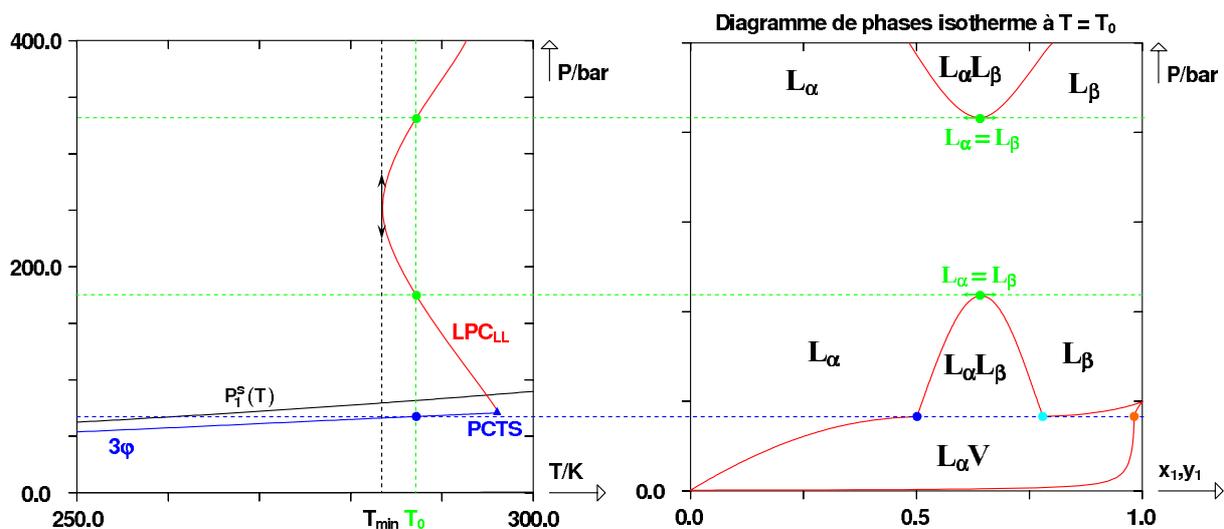


FIGURE I.70 – Extrait d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des points critiques liquide-liquide LPC_{LL} possède un minimum en température. $P_1^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur 1. 3φ , ligne triphasique. $PCTS$, point critique terminal supérieur.

I.5.5 Azéotropie dans les diagrammes de type II, interférence entre ligne azéotropique et ligne triphasique

Les systèmes binaires de type II peuvent présenter des comportements azéotropiques très similaires à ceux rencontrés dans les D.E.P.G. de type I. Dans ces cas, la ligne azéotropique n'intercepte pas la ligne triphasique et l'azéotropie est généralement bornée par valeur inférieure dans le plan (P, T) (mais ce n'est pas obligatoire). La ligne azéotropique peut se terminer sur un azéotrope critique (AC) ou sur un azéotrope pur (AP).

Ces deux cas sont illustrés sur les figures I.71 et I.72. On notera que la ligne triphasique est en tout point comprise entre les courbes de pression de vapeur saturante des corps purs.

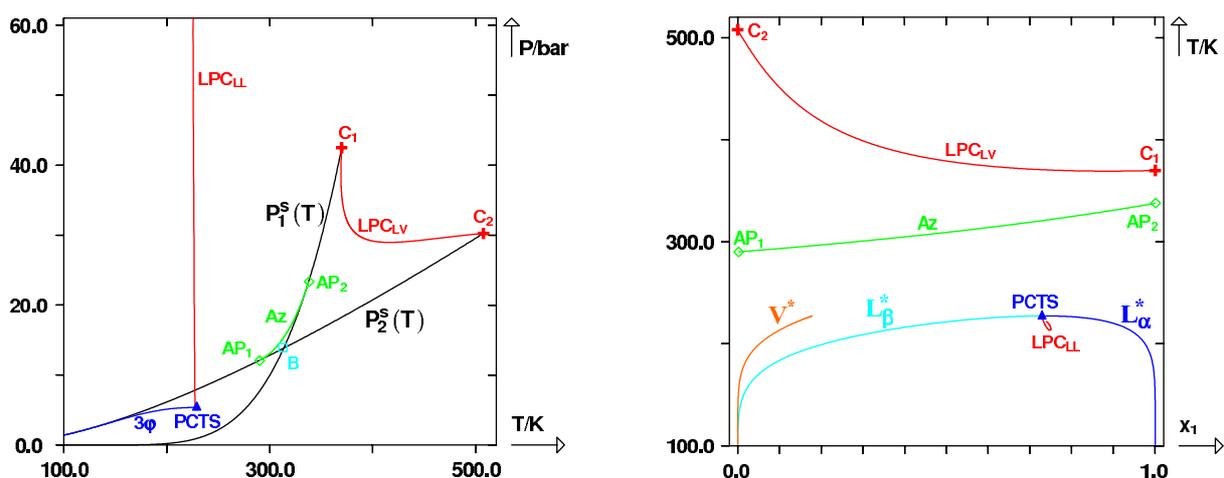


FIGURE I.71 – D.E.P.G. de type II possédant une ligne azéotropique bornée par des azéotropes purs. LPC_{LV} et LPC_{LL} , resp. lieux des points critiques liquide-vapeur et liquide-liquide. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . 3φ , ligne triphasique. $PCTS$, point critique terminal supérieur.

On remarquera que les positions des lignes L_α^* , L_β^* et V^* sont inversées dans les plans (T, x_1)

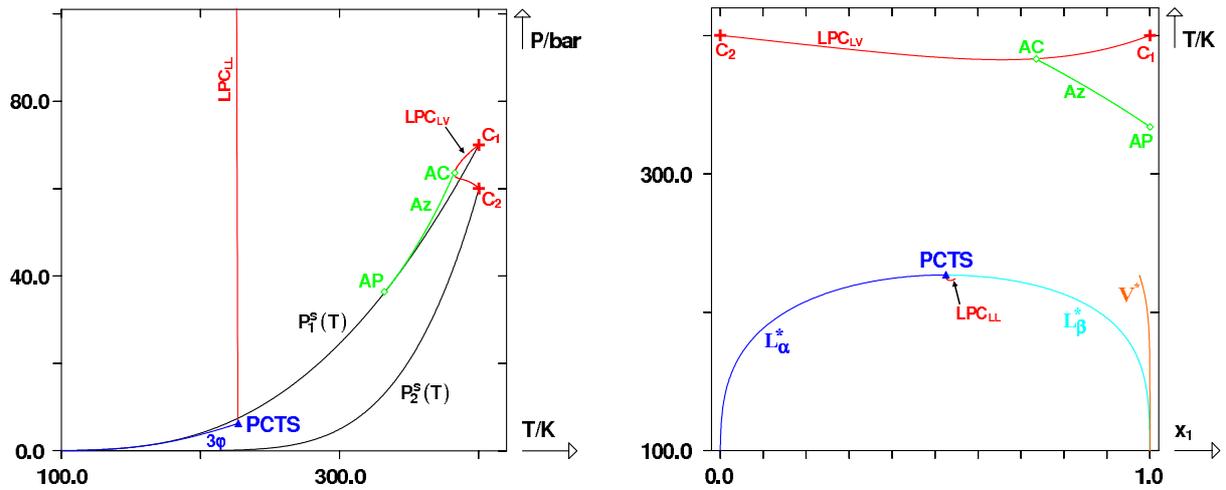


FIGURE I.72 – D.E.P.G. de type II possédant une ligne azéotrope bornée par un azéotrope pur et un azéotrope critique. LPC_{LV} et LPC_{LL} , *resp.* lieux des points critiques liquide-vapeur et liquide-liquide. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . 3ϕ , ligne triphasique. $PCTS$, point critique terminal supérieur.

entre la figure I.71 et la figure I.72. Par convention, 1 est le constituant le plus volatil. Il est donc majoritairement présent dans la phase vapeur. Sur les D.E.P.G. dans le plan (T, x_1) , la ligne V^* est donc censée se trouver à droite, comme c'est le cas sur la figure I.72. Sur la figure I.71, le constituant 1 n'est pas majoritaire dans la phase vapeur (la ligne V^* se trouve à gauche du diagramme). C'est donc le constituant le moins volatil sur la gamme de températures sur laquelle se trouve l'ELLV. Le point de BANCROFT que l'on visualise dans le (P, T) témoigne d'une inversion de volatilité. Pour toute température supérieure à celle du point de BANCROFT, le constituant 1 est le plus volatil des deux. Il faut cependant noter que les deux cas présentés précédemment ne sont pas les plus courants. Le plus souvent la borne inférieure de la ligne azéotrope n'est pas un azéotrope pur mais un biazéotrope, défini ci-après.

Définition : Biazéotrope

On appelle **biazéotrope** (ou **azéotrope bigène**), noté Az' , le point de rencontre dans le plan (P, T) du lieu des azéotropes et de la ligne triphasique.

N.B. : Cet azéotrope possède la particularité, comme nous le verrons par la suite d'être à la fois homogène et hétérogène. Il marque ainsi la limite de stabilité entre les azéotropes homogènes stables et les azéotropes homogènes non stables.

Les figures I.73 et I.74 illustrent la rencontre d'une ligne azéotrope avec une ligne triphasique dans les plans (P, T) et (T, x_1) . Dans de tels cas, les pressions azéotropiques sont généralement très voisines des pressions triphasiques, par conséquent, le phénomène est généralement difficile à observer dans le plan (P, T) . Pour cette raison, le lieu des points critiques liquide-vapeur n'a pas été représenté sur les diagrammes. Dans le plan (T, x_1) en revanche, les phénomènes sont bien plus marqués. Pour commencer, il est intéressant d'étudier l'évolution de la branche vapeur V^* de l'équilibre triphasique. Initialement, cette branche se situe entre les branches liquide α^* et liquide β^* ce qui signifie que les compositions en constituant 1 dans ces phases sont rangées dans cet ordre :

$$x_{1,\alpha}^* \leq y_1^* \leq x_{1,\beta}^*$$

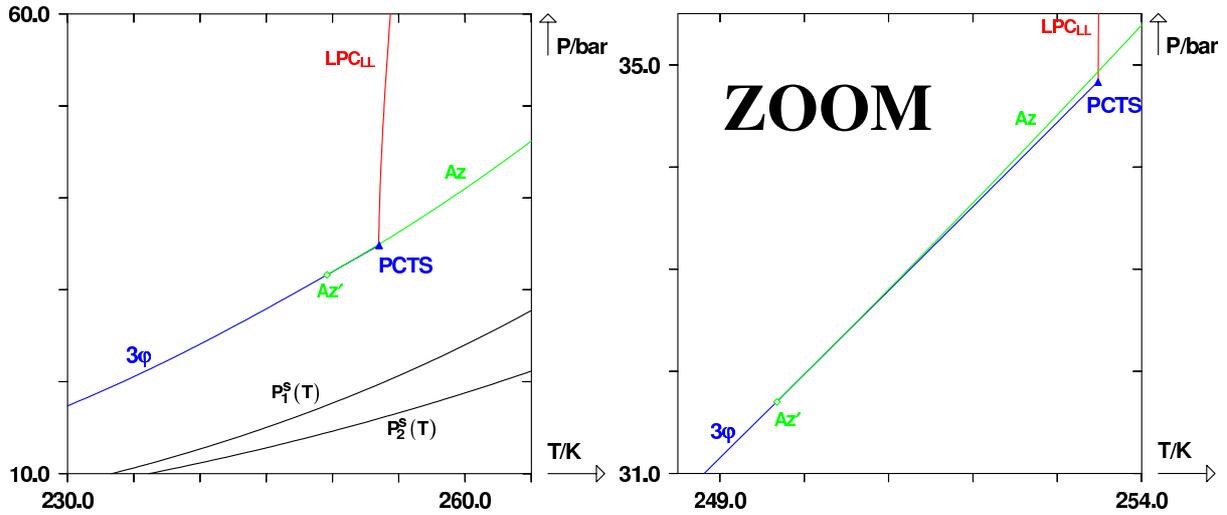


FIGURE I.73 – Extrait d'un D.E.P.G. de type II dans le plan (P, T) dont la ligne azéotrope Az intercepte la ligne triphasique 3φ . LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . $PCTS$, point critique terminal supérieur. Az' , biazéotrope.

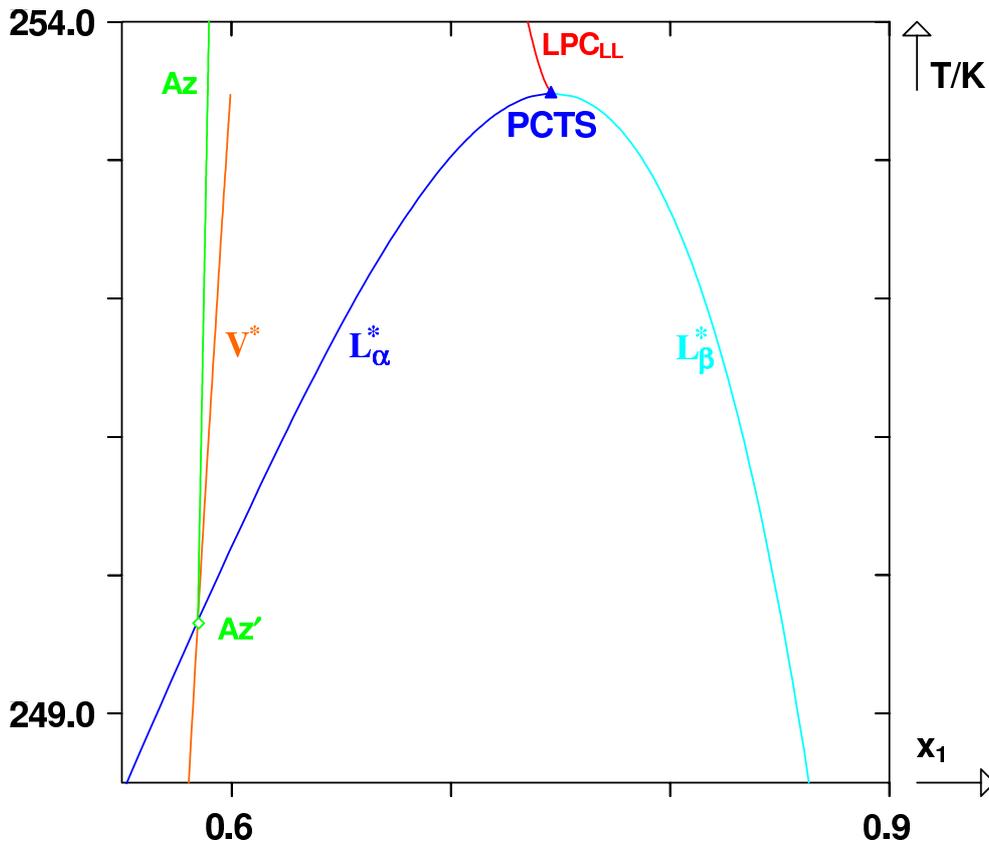


FIGURE I.74 – Extrait d'un D.E.P.G. de type II dans le plan (T, x_1) dont la ligne azéotrope Az intercepte les branches L_α^* et V^* de la ligne triphasique au niveau du biazéotrope Az' . LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. $PCTS$, point critique terminal supérieur. L_α^* , L_β^* et V^* : *resp.* phases liquide α , liquide β et vapeur en équilibre triphasique.

Sur l'exemple de la figure I.74, cette inégalité traduit la présence d'un **hétéroazéotrope** dont le lieu est confondu avec celui de la phase vapeur triphasique. Cette inégalité est vérifiée tant que : $T \leq T_{Az'}$ qui constitue donc le domaine d'existence en température de l'hétéroazéotrope.

Au niveau du point Az' , le lieu de la vapeur triphasique a même composition que la phase L_α^* (mais il ne s'agit pas d'un point critique mais bien d'un azéotrope car les densités des phases sont différentes). A partir de ce point naît le lieu des azéotropes homogènes (Az). Pour des températures supérieures à celle du point Az' , l'ordre des compositions des phases en équilibre triphasique s'inverse. On a alors :

$$y_1^* < x_{1,\alpha}^* \leq x_{1,\beta}^*$$

L'hétéroazéotrope n'existe donc plus pour $T > T_{Az'}$. On peut affirmer qu'en Az' l'hétéroazéotrope meurt et donne naissance à un azéotrope homogène. Le point Az' est donc à la fois un homoazéotrope et un hétéroazéotrope. C'est en raison de cette dualité que nous avons proposé de l'appeler **biazéotrope**.

Afin de bien comprendre les phénomènes, on effectue des coupes isothermes à certaines températures stratégiques.

Tout d'abord, pour une température inférieure à celle du biazéotrope ($T < T_{Az'}$), on observe un diagramme de phases du type de celui représenté sur la figure I.75.

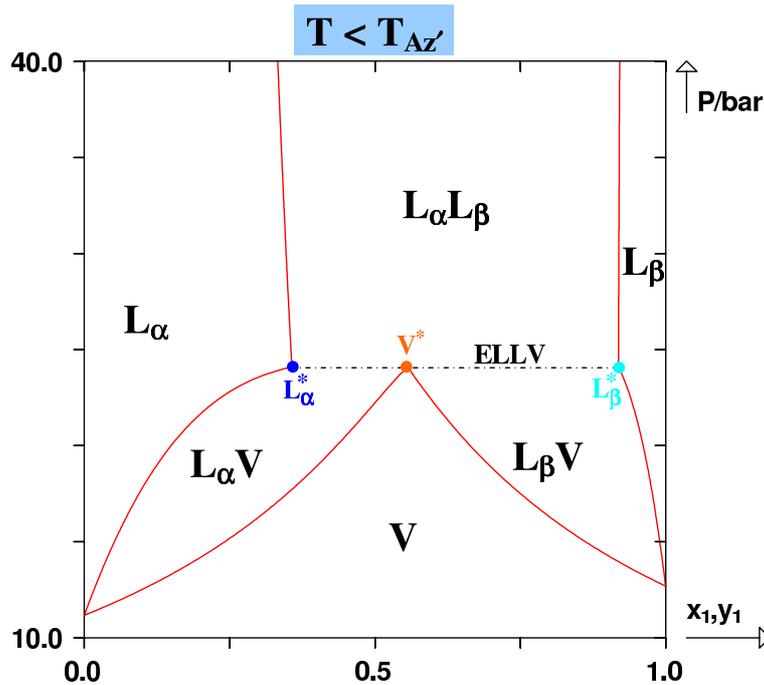


FIGURE I.75 – Diagramme de phases isotherme à une température $T < T_{Az'}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des azéotropes intercepte la ligne triphasique dans le plan (P, T) .

Sur ce diagramme, le point V^* se situe à l'intersection des courbes de rosée des domaines $L_\alpha V$ et $L_\beta V$ et constitue bien un hétéroazéotrope. Au-dessus de la ligne triphasique se trouve une cheminée liquide-liquide (domaine de l'équilibre diphasique $L_\alpha L_\beta$).

Au fur et à mesure que l'on se rapproche du biazéotrope, le point V^* de la ligne triphasique se rapproche du point L_α^* . Le diagramme de phases isotherme à la température du biazéotrope est représenté sur la figure I.76 ci-après.

Le point Az' représente à la fois la phase V^* et la phase L_α^* . Par ailleurs, la dérivée à gauche en ce point est nulle (tangente horizontale), ce qui illustre la présence d'un azéotrope homogène. En augmentant la température tout en restant en deçà de celle du point critique terminal, on

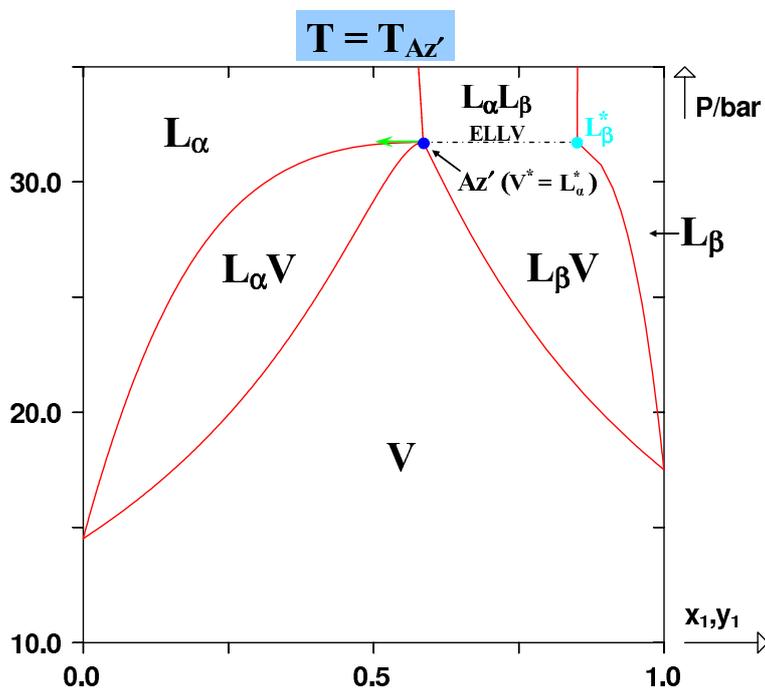


FIGURE I.76 – Diagramme de phases isotherme à la température $T_{Az'}$ du biazéotrope dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des azéotropes intercepte la ligne triphasique dans le plan (P, T) .

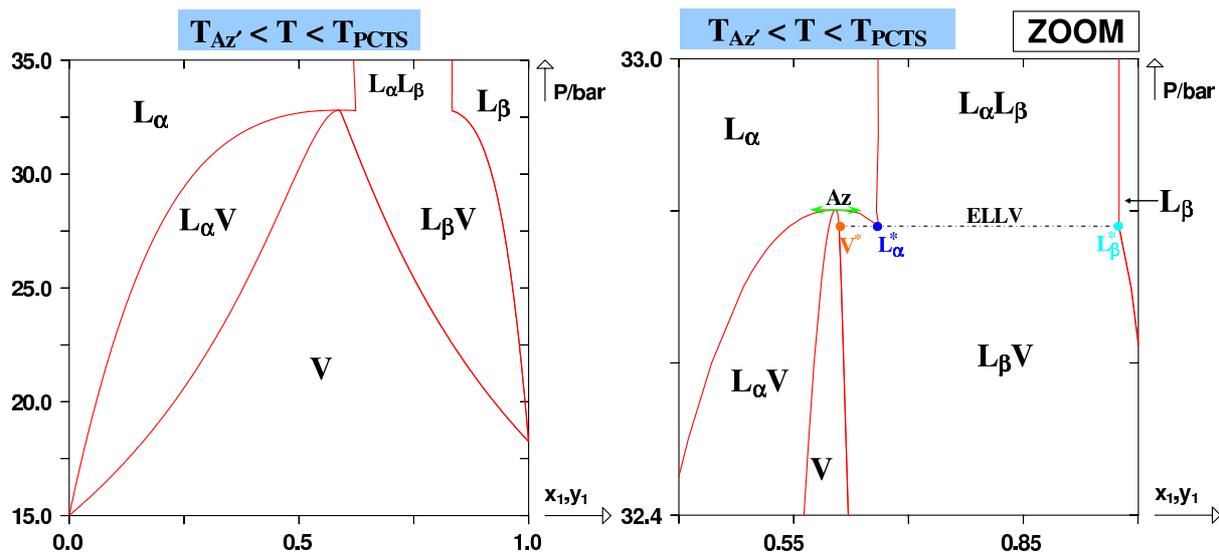


FIGURE I.77 – Diagramme de phases isotherme à une température comprise entre $T_{Az'}$ et T_{PCTS} dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des azéotropes intercepte la ligne triphasique dans le plan (P, T) .

observe un diagramme de phases du type de celui présenté sur la figure I.77.

À une même température coexistent ainsi un azéotrope homogène ainsi qu'une ligne triphasique d'équilibre liquide-liquide-vapeur. On peut noter que la pression de l'azéotrope est très peu différente de la pression triphasique.

Au fur et à mesure que la température se rapproche de la température du $PCTS$, la ligne triphasique s'amenuise ; les phases L_α^* et L_β^* tendent l'une vers l'autre pour fusionner en un point critique ($L_\alpha^* = L_\beta^*$) à la température du point critique terminal. Celui-ci est caractérisé par un point d'inflexion à tangente horizontale.

La figure I.78 illustre ce phénomène.

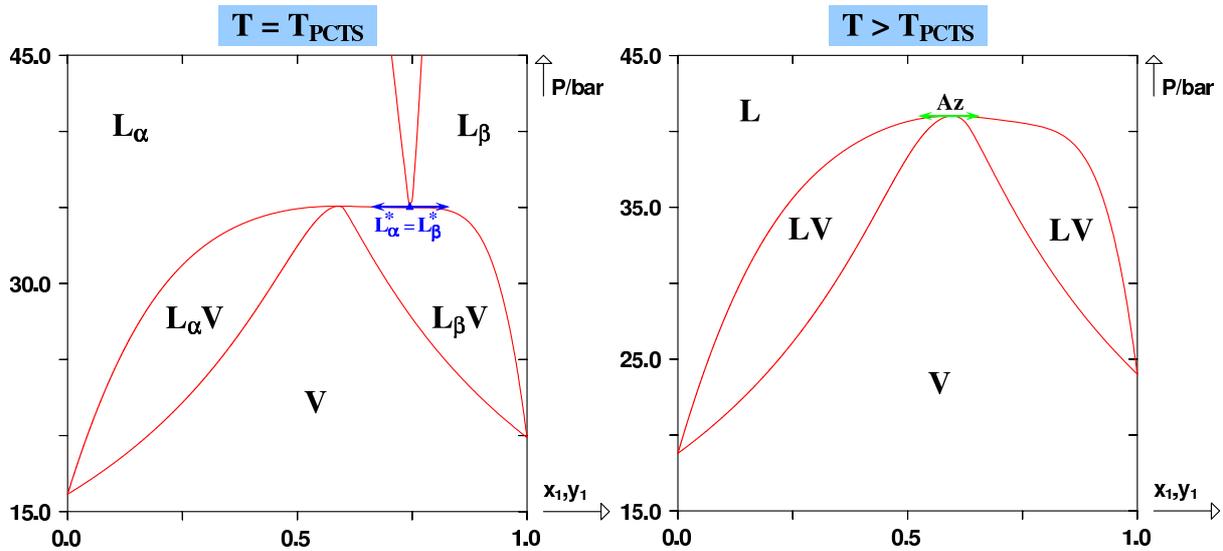


FIGURE I.78 – Diagramme de phases isotherme aux températures $T = T_{PCTS}$ à gauche et $T > T_{PCTS}$ à droite, dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des azéotropes intercepte la ligne triphasique dans le plan (P, T) .

Enfin, pour une température supérieure à celle du $PCTS$, le diagramme de phases contient un azéotrope homogène stable. La ligne triphasique a disparu. Toutefois, la partie aplatie de la courbe de bulle à droite de l'azéotrope semble se souvenir de la ligne triphasique présente aux températures antérieures.

Sur le volet droit de la figure I.78 illustrant ce cas, on n'a pas représenté le domaine diphasique liquide-liquide qui existe à cette température (puisque la ligne critique liquide-liquide est croissante avec la température dans le plan (P, T)) car il débute à très haute pression et risquerait d'écraser les phénomènes s'il était représenté (la ligne critique étant très raide, la pression du point critique liquide-liquide devient très rapidement très grande).

Une description très similaire des phénomènes peut être faite en considérant à présent des coupes isobares. C'est ce que contient la figure I.79 ci-après. On y voit l'azéotrope hétérogène devenir homogène à partir de la pression $P_{Az'}$ du biazéotrope. On peut également voir le domaine liquide-liquide se séparer petit à petit des domaines liquide-vapeur. Au niveau de la température du $PCTS$ les domaines liquide-vapeur et liquide-liquide ne sont plus connectés que par un point, le point critique terminal. Au delà, les domaines sont disjoints.

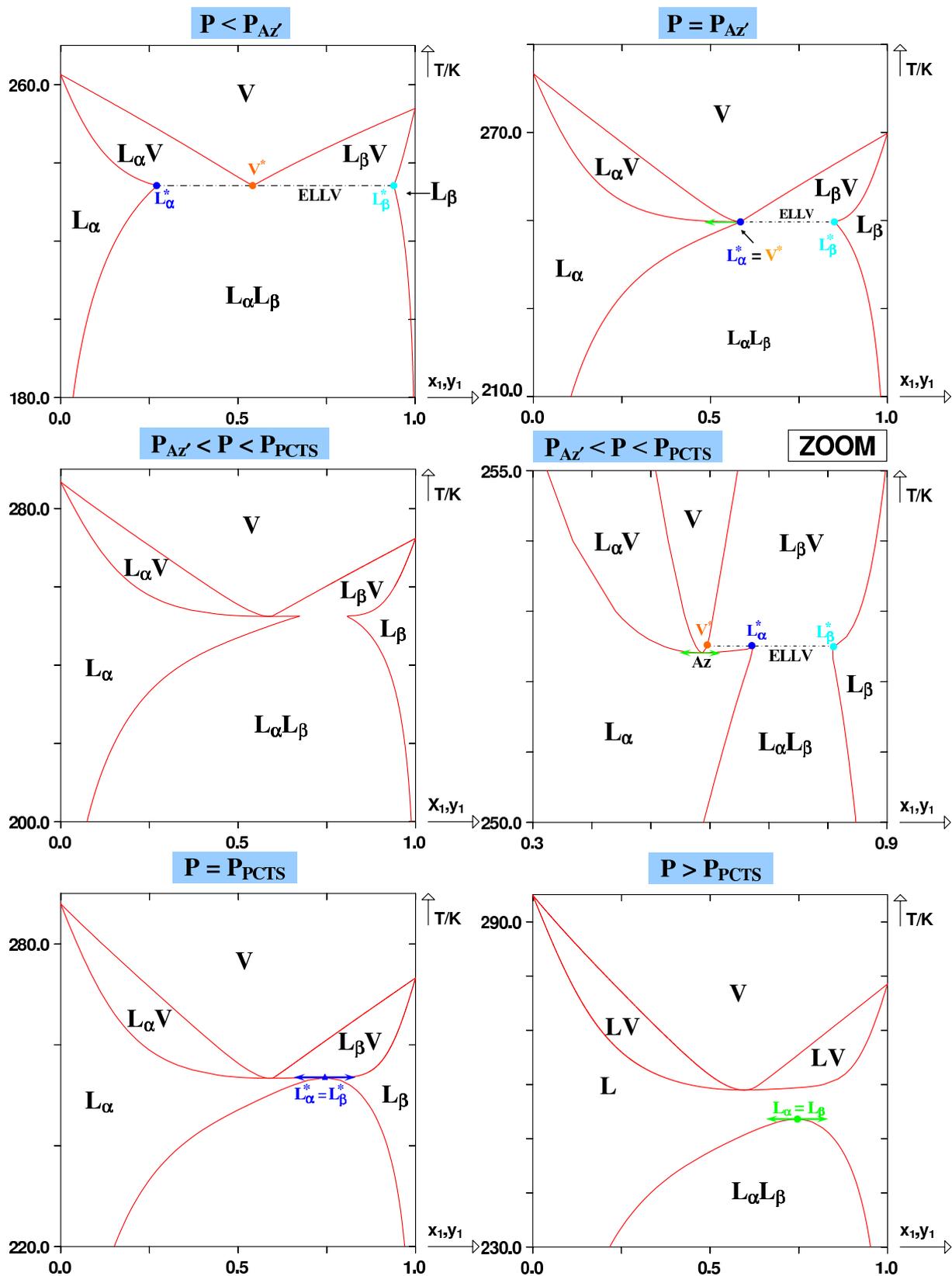


FIGURE I.79 – Diagrammes de phases isobares à diverses pressions : $P < P_{Az'}$, $P = P_{Az'}$, $P_{Az'} < P < P_{PCTS}$, $P = P_{PCTS}$ et $P > P_{PCTS}$, dans le cas d'un D.E.P.G. de type II dont le lieu des azéotropes intercepte la ligne triphasique dans le plan (P, T) .

I.6 Diagrammes de type III

Les diagrammes de type III ont été découverts expérimentalement par J. P. KUENEN en 1903 [2]. Ils sont caractérisés [1, 3, 5] par deux lieux des points critiques discontinus entre les points critiques des deux corps purs. Le cas le plus fréquent est le suivant (cf. figure I.80) :

- l'un des deux lieux des points critiques est attaché au point critique du corps pur le plus lourd ; au fur et à mesure que la composition en constituant lourd diminue, la pression tend vers l'infini.
- le lieu des points critiques attaché au point critique du corps pur le plus léger intercepte une ligne triphasique liquide-liquide-vapeur. Le point d'intersection de la ligne critique et de la ligne triphasique est un point critique terminal supérieur (*PCTS*). La ligne triphasique débute à très basse température et vient mourir sur le *PCTS*.

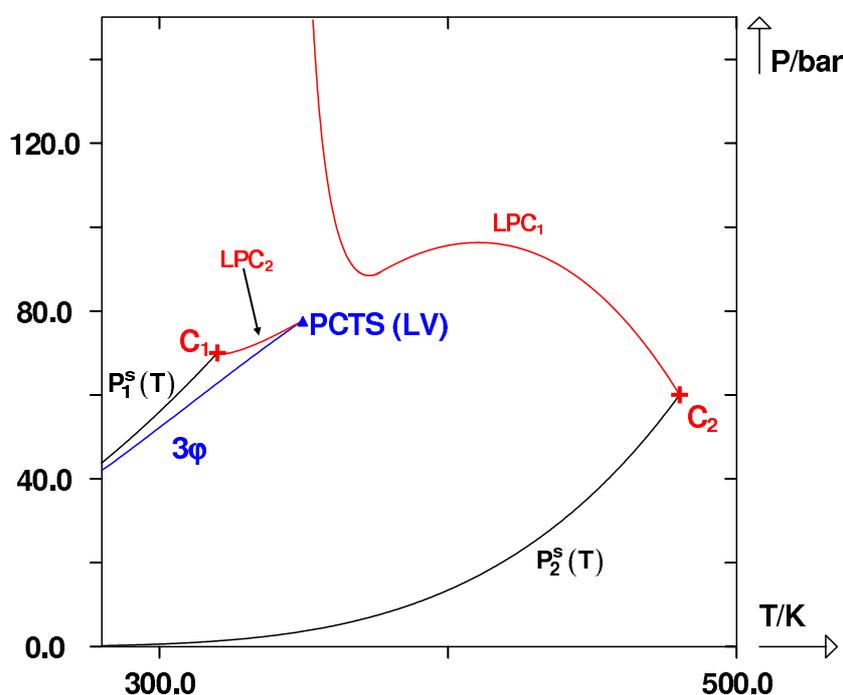


FIGURE I.80 – D.E.P.G. de type III dans le plan (P, T) . LPC_1 et LPC_2 , lieux des points critiques. C_i , point critique du corps pur i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . 3ϕ , ligne triphasique. *PCTS*, point critique terminal supérieur.

■ Le lieu des points critiques attaché au point critique du corps pur le plus lourd peut avoir des formes assez variées. On le note LPC_1 par la suite. Sur l'exemple de la figure I.80, on peut remarquer que ce lieu des points critiques dans le plan (P, T) possède un maximum et un minimum locaux à tangente horizontale. Ce lieu des points critiques peut également posséder un point d'inflexion à tangente horizontale ou décrire la pression critique comme une fonction monotone (croissante ou décroissante) de la température. On peut dans certains cas y observer un extremum en température à tangente verticale.

La figure I.81 représente plusieurs lieux possibles des points critiques attachés au point critique du corps pur le plus lourd dans le plan (P, T) .

■ Le lieu des points critiques attaché au point critique du corps pur le plus léger est généralement une fonction monotone de la température (croissante ou décroissante) dans le plan (P, T) . On le note LPC_2 par la suite. Dans presque 100 % des cas, la borne inférieure en pression de cette

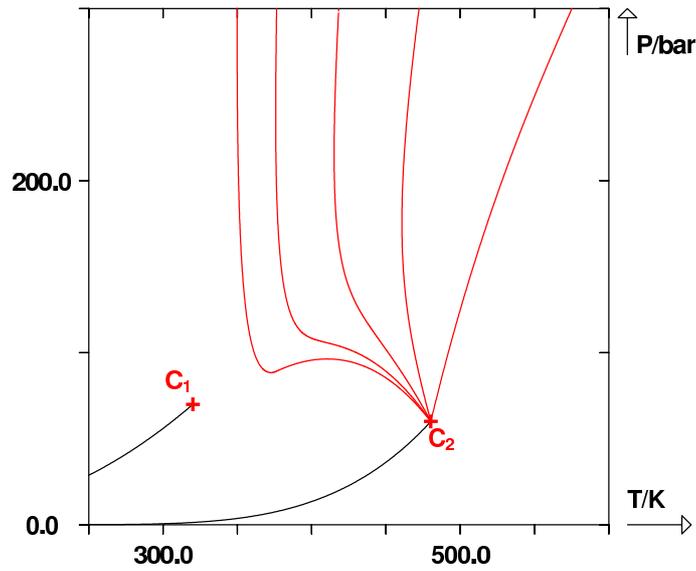


FIGURE I.81 – Exemples de lieux de points critiques attachés au point critique du corps pur le plus lourd pour des D.E.P.G. de type III dans le plan (P, T) .

ligne est atteinte au point critique du corps pur. Sur la figure I.80 ce lieu des points critiques est une fonction croissante de la température comme dans la très grande majorité des cas rencontrés expérimentalement. Dans certains cas où LPC_2 est une fonction décroissante, le $PCTS$ se trouve au-dessus des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs. Ce cas particulier est traité par la suite.

I.6.1 Cas où le lieu des points critiques LPC_1 possède un maximum et un minimum locaux en pression dans le plan (P, T)

Pour illustrer ce cas, on utilise l'exemple de la figure I.80. On réalise des coupes isothermes à des températures subcritiques et supercritiques comme indiqué par la figure I.82.

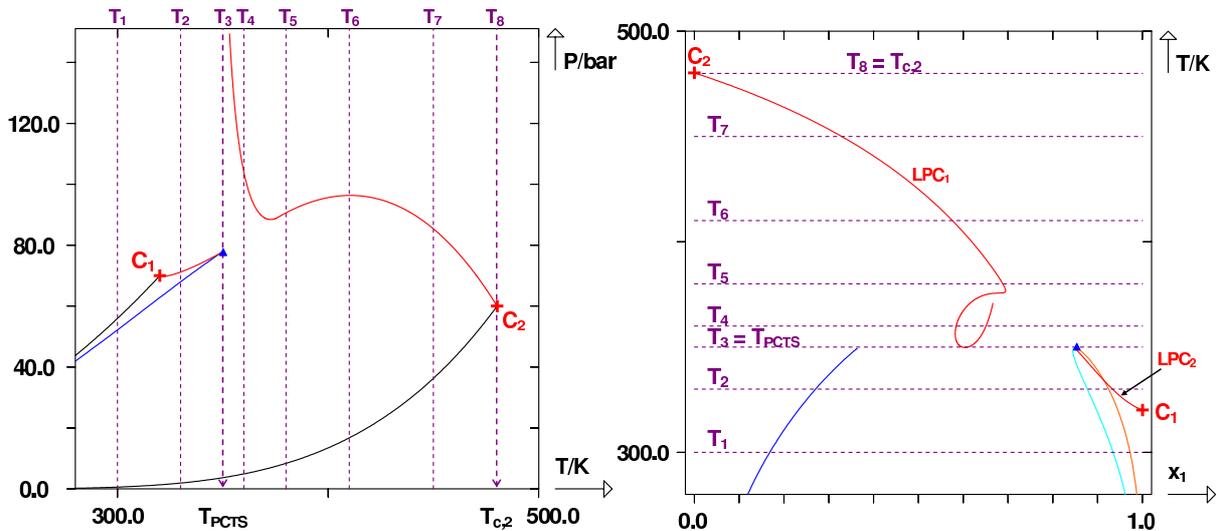


FIGURE I.82 – D.E.P.G. de type III avec lieu des points critiques LPC_1 possédant un maximum et un minimum locaux en pression dans le plan (P, T) : représentation de coupes isothermes.

Remarque sur l'allure de LPC_1 dans le plan (T, x_1) :

Il est intéressant de noter que pour la première fois dans ce chapitre, on rencontre un lieu des points critiques issu du point C_2 qui revient sur lui-même. Autrement dit, à composition donnée, il peut exister plusieurs points critiques. Ce phénomène est assez souvent rencontré avec les diagrammes de type III. Cette remarque est particulièrement importante pour le calcul du lieu des points critiques. Elle montre qu'il n'est pas possible de résoudre les conditions critiques en ne balayant que la variable composition.

A la température T_1 , la coupe isotherme de la figure I.82 intercepte la ligne triphasique entre les courbes de pressions de vapeur saturante. Le diagramme de phases correspondant est donc un diagramme assez classique avec une ligne d'équilibre triphasique dont la pression est comprise entre les pressions de vapeur saturante des corps purs (voir figure I.83).

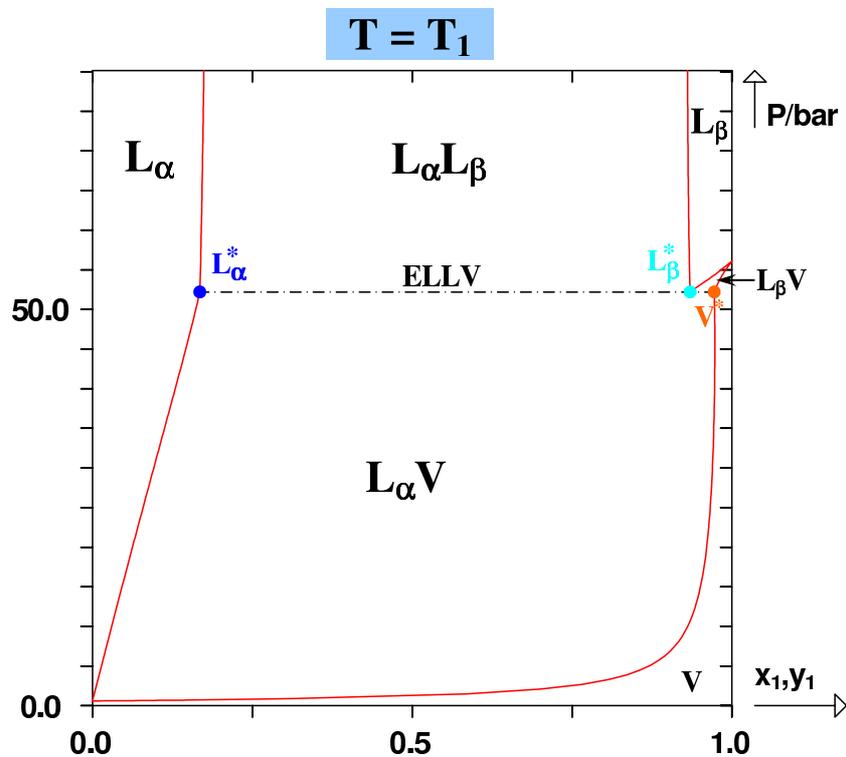


FIGURE I.83 – Diagramme de phases isotherme à la température T_1 ($T_1 < T_{c,1} < T_{PCTS}$) dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) .

Si l'on se place à présent à une température comprise entre la température du point critique du corps pur 1 ($T_{c,1}$) et la température du point critique terminal supérieur (T_{PCTS}), on observe un point critique liquide-vapeur ($L_\beta = V$) sur le diagramme de phases isotherme (figure I.84). Plus on se rapproche du point critique terminal et plus le domaine liquide-vapeur $L_\beta V$ diminue ; la pression du point critique $L_\beta = V$ se rapproche alors de la pression triphasique P^* .

Lorsque la température du point critique terminal supérieur est atteinte (voir figure I.85), le domaine $L_\beta V$ est réduit à un unique point qui est le point critique terminal supérieur. En ce point, les phases liquide L_β^* et vapeur V^* triphasiques ont fusionné. Elles sont en équilibre avec une phase L_α^* .

On notera que les $PCTS$ des diagrammes de type III sont des points critiques liquide-vapeur tandis que dans le cas des diagrammes de type II, ce sont des points critiques liquide-liquide. Sur la figure I.85 se trouve également représenté un point critique liquide-liquide situé sur LPC_1 .

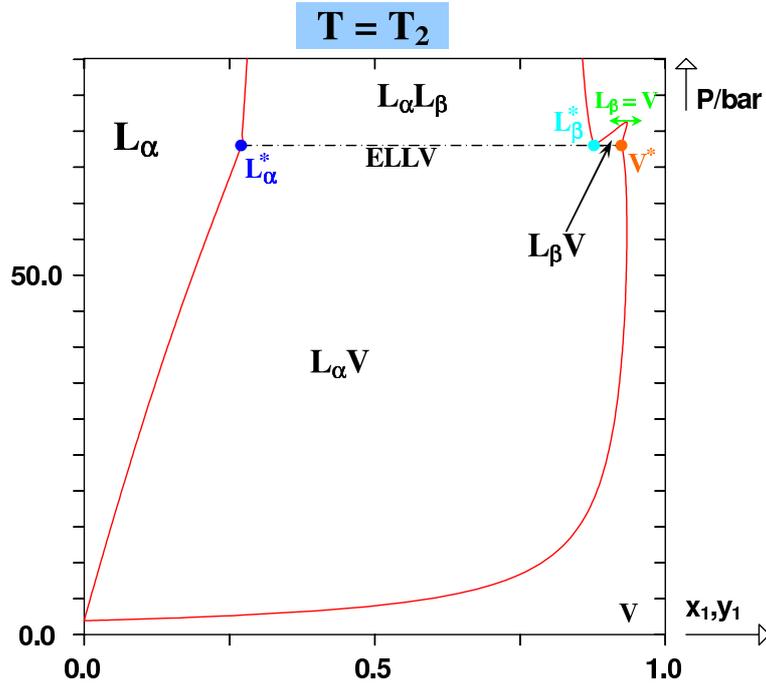


FIGURE I.84 – Diagramme de phases isotherme à la température T_2 ($T_{c,1} < T_2 < T_{PCTS}$) dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) .

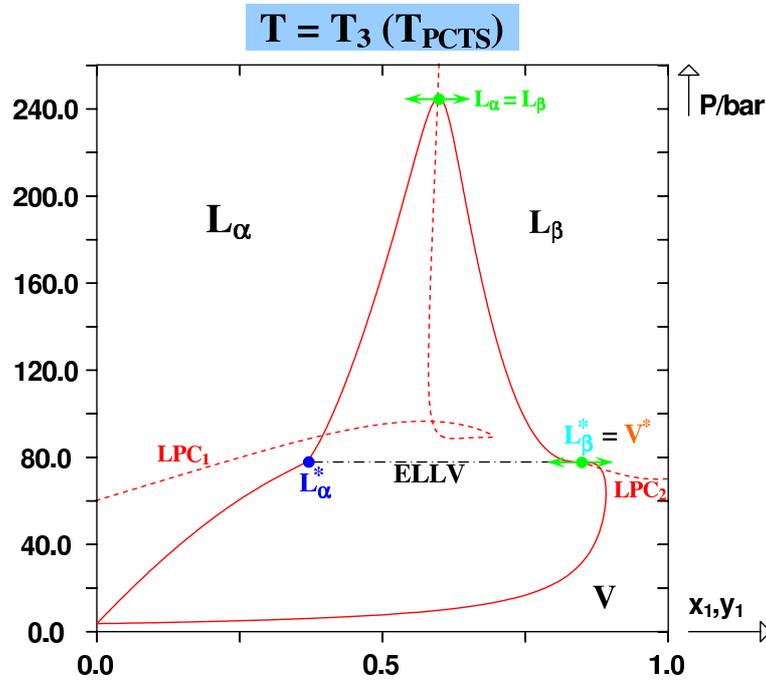


FIGURE I.85 – Diagramme de phases isotherme à la température $T_3 = T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . Les lignes pointillées rouges représentent les lieux des points critiques LPC_1 et LPC_2 .

Il n'était pas représenté au niveau des coupes isothermes précédentes, soit car il ne pouvait pas être décelé, soit car il n'existait pas, soit par souci de clarté, car sa pression était très supérieure à celle de la ligne triphasique. On notera enfin que pour toute température supérieure à celle du *PCTS*, la ligne triphasique a disparu. Le point critique liquide-liquide du LPC_1 devient alors un point critique liquide-vapeur. Sur la figure I.85, on peut également visualiser les lieux des points critiques LPC_1 et LPC_2 dans le plan (P, x_1) qui permettent de mieux comprendre l'évolution des points critiques.

Pour des températures supérieures à celle du *PCTS*, on retrouve des fuseaux supercritiques isothermes presque identiques à ceux rencontrés avec le type I (voir figure I.86).

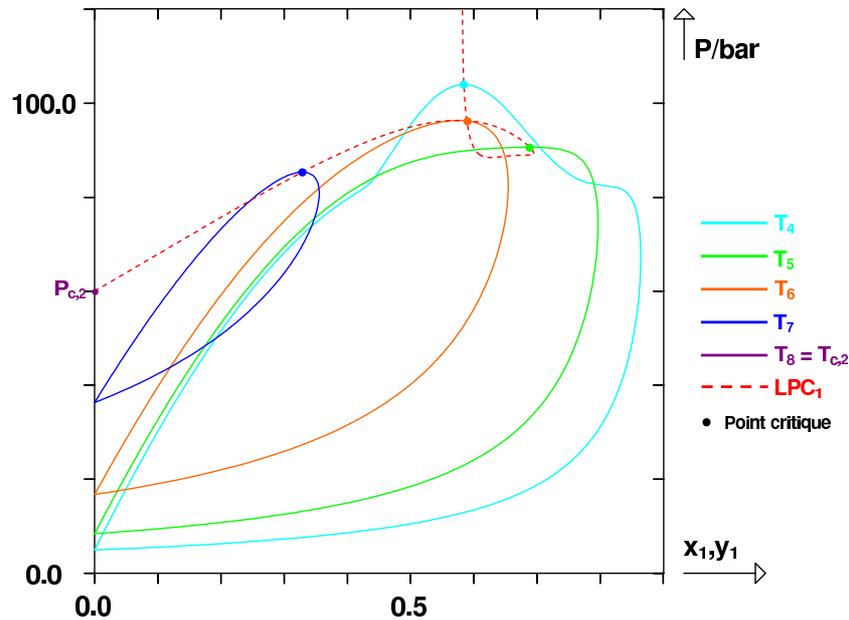


FIGURE I.86 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_4 à T_8 dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_1 . Les points matérialisent les points critiques des isothermes.

La particularité majeure de ce diagramme est l'allure du LPC qui fait une boucle dans le plan Pxy . On peut ainsi observer, au fur et à mesure que la température augmente, la composition critique $x_{c,1}$ augmenter jusque 0,70 environ avant de décroître jusque 0 au niveau du point critique du corps pur 2.

Il est également intéressant de constater qu'à la température T_4 proche de celle du *PCTS*, un effet de mémoire est présent sur le diagramme et un point d'inflexion persiste sur la courbe de rosée du binaire suivi d'une zone très aplatie qui rappelle le *PCTS*. A la température T_5 , tout se passe comme si cette partie aplatie était venue fusionner avec le maximum du diagramme (i.e. le point critique) justifiant ces courbes de rosée et de bulle plates sur un si large domaine de composition au voisinage du point critique. Par ailleurs, le lieu des points critiques nous indique qu'au niveau du point double du *LPC* (i.e. à l'intersection du LPC avec lui-même), il existe deux fuseaux isothermes de températures différentes dont les points critiques sont confondus dans le plan Pxy . Ce phénomène est très rare sur les système obéissant à des comportements de type I ou II. Il est illustré par la figure I.87 ci-après.

Enfin, il est important de remarquer que dans certains cas, il est quasiment impossible de dire si l'équilibre diphasique est liquide-liquide ou liquide-vapeur. Par exemple, pour $T = T_{PCTS}$,

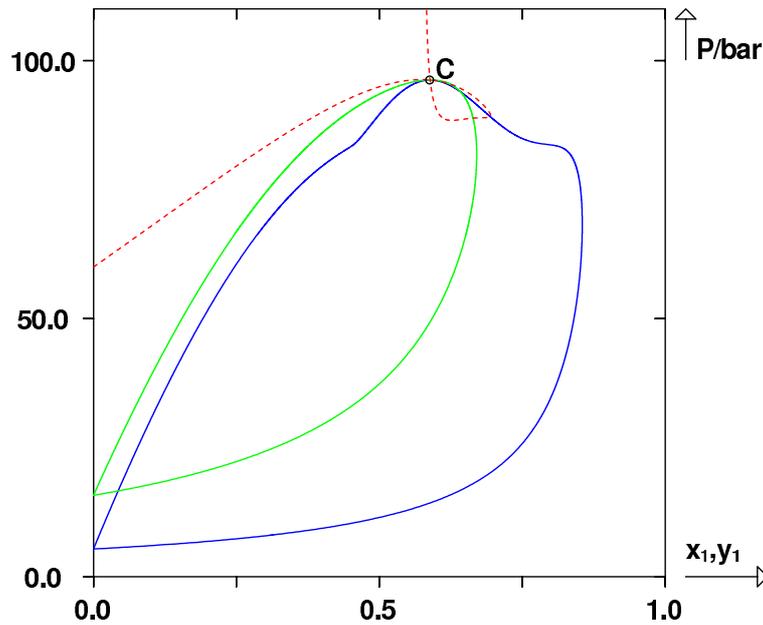


FIGURE I.87 – Diagrammes de phases isothermes possédant un point critique commun dans le plan Pxy dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_1 . Le point C matérialise les points critiques communs.

le domaine situé en dessous de la ligne triphasique est liquide-vapeur, celui situé au-dessus est liquide-liquide. **Pour une température juste supérieure à celle du PCTS ($T = T_4$ par exemple), la ligne triphasique a disparu et il est difficile voire impossible de dire si l'équilibre a lieu entre deux liquides ou un liquide et une vapeur. Il est donc sans doute plus prudent de parler d'équilibre entre phases fluides.**

On s'intéresse à présent aux représentations isobares du système étudié. Les coupes effectuées sont représentées sur la figure I.88.

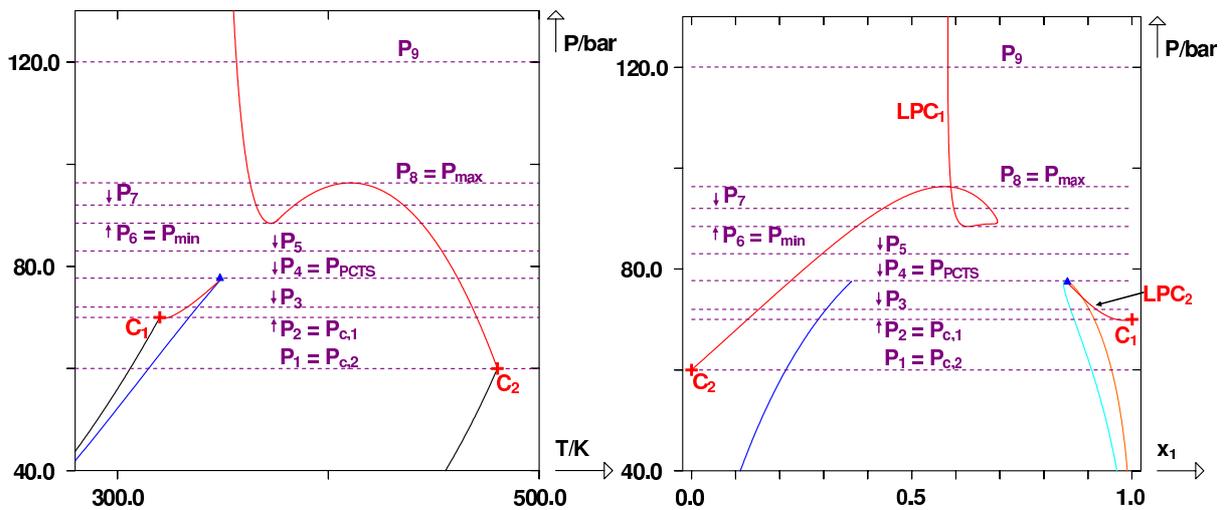


FIGURE I.88 – D.E.P.G. de type III avec lieu des points critiques LPC_1 possédant un maximum et un minimum locaux en pression dans le plan (P, T) : représentation de coupes isobares.

Les diagrammes correspondant aux pressions P_1 à P_6 sont représentés sur la figure I.89 ci-après.

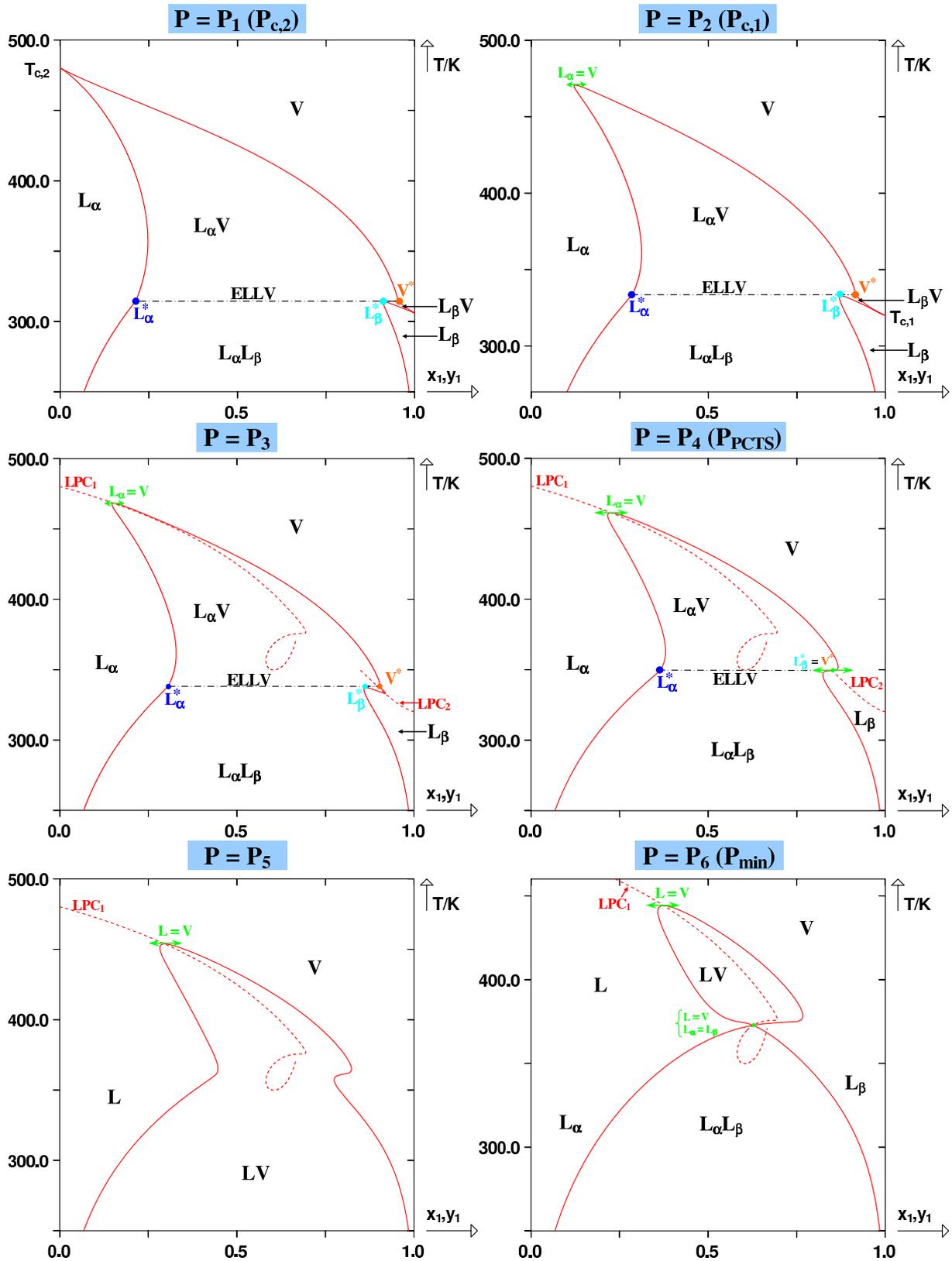


FIGURE I.89 – Diagrammes de phases isobares aux pressions P_1 à $P_6 = P_{min}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée rouge représente les lieux des points critiques LPC_1 et LPC_2 .

A l'instar des coupes isothermes, on constate sur ces diagrammes que le domaine $L_\beta V$ diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche du $PCTS$. Au niveau du $PCTS$ (pression $P_4 = P_{PCTS}$), le domaine $L_\beta V$ se réduit à un unique point dont la température est celle de l'équilibre triphasique T^* . Cet équilibre qui était présent depuis les très faibles pressions (proches de zéro bar) disparaît définitivement en ce point.

Soumis à la pression $P_5 > P_{c,1} > P_{c,2}$, le système n'est plus attaché au niveau des axes des corps purs ($x_1 = 0$ et $x_1 = 1$). Le domaine diphasique liquide-vapeur LV débute à très basse température. Comme pour les diagrammes isothermes, un phénomène de mémoire du $PCTS$ peut y être visualisé.

A la pression $P_6 = P_{min}$ à laquelle le lieu des points critiques LPC_1 possède un minimum local, on peut constater que le diagramme se scinde en deux parties distinctes. Ce point très particulier est donc un *point critique hyperbolique à minimum en pression* en accord avec la nomenclature précédemment adoptée. Afin de bien visualiser ce phénomène, un zoom du diagramme isobare à P_6 au voisinage du point critique hyperbolique est proposé sur la figure I.90.

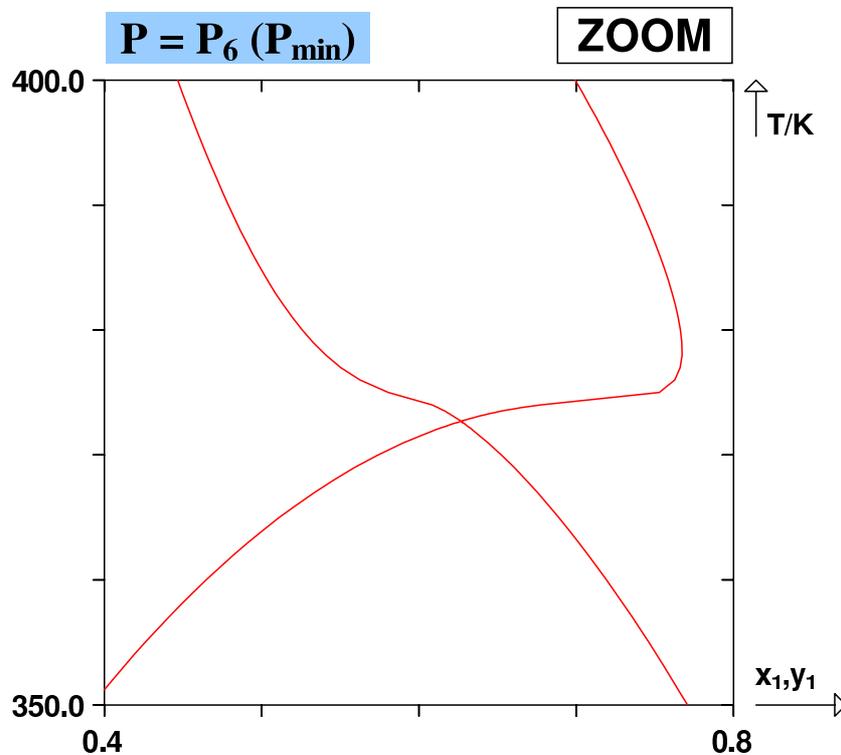


FIGURE I.90 – Diagramme de phases isobare à la pression $P_6 = P_{min}$ au voisinage du point critique hyperbolique à minimum en pression, dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) .

Enfin, on représente les diagrammes de phases aux pressions $P_7, P_8 = P_{max}$ et P_9 sur les figures I.91 et I.92. On y constate que la zone diphasique liquide-vapeur LV diminue peu à peu. Les deux points critiques $L = V$ se rapprochent peu à peu et fusionnent à la pression P_8 qui est celle du maximum local en pression sur le lieu des points critiques LPC_1 . Sous cette pression, le domaine diphasique liquide-vapeur se réduit à un unique point. Ce point peut être appelé *point critique elliptique à maximum en pression*.

Au delà de cette pression, on n'observe plus qu'un seul domaine diphasique liquide-liquide. L'influence de la pression sur la forme de cette zone est extrêmement limitée. Pour le voir, il suffit de comparer les diagrammes à P_7 et P_9 . Tandis que la zone liquide-vapeur a notablement évolué, la zone liquide-liquide est restée de marbre.

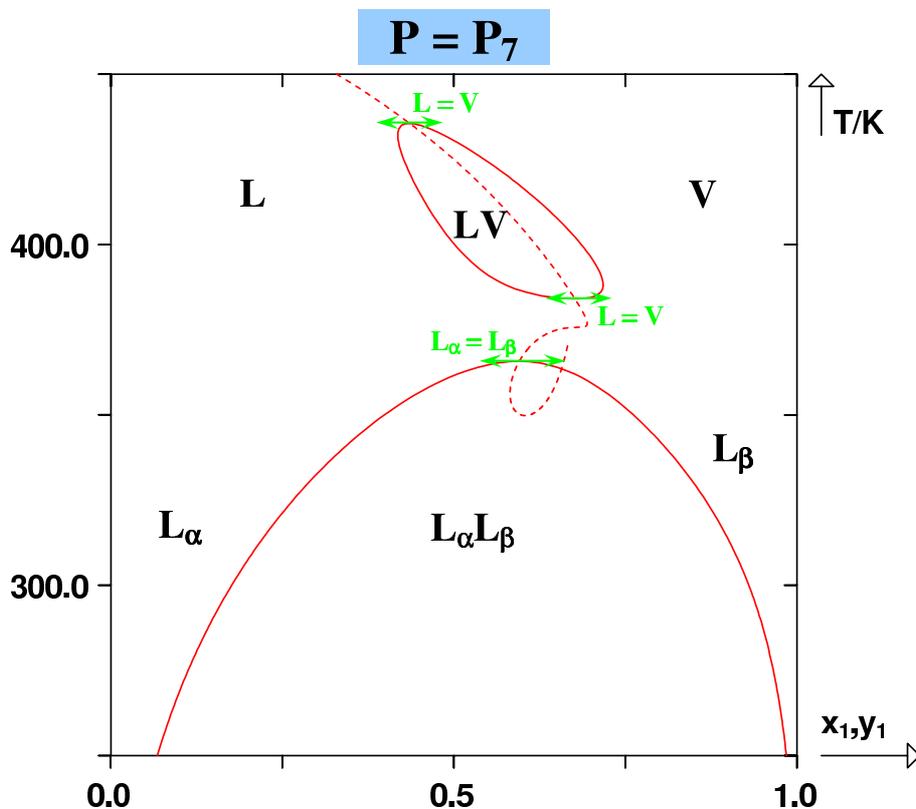


FIGURE I.91 – Diagramme de phases isobare à la pression P_7 dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_1 .

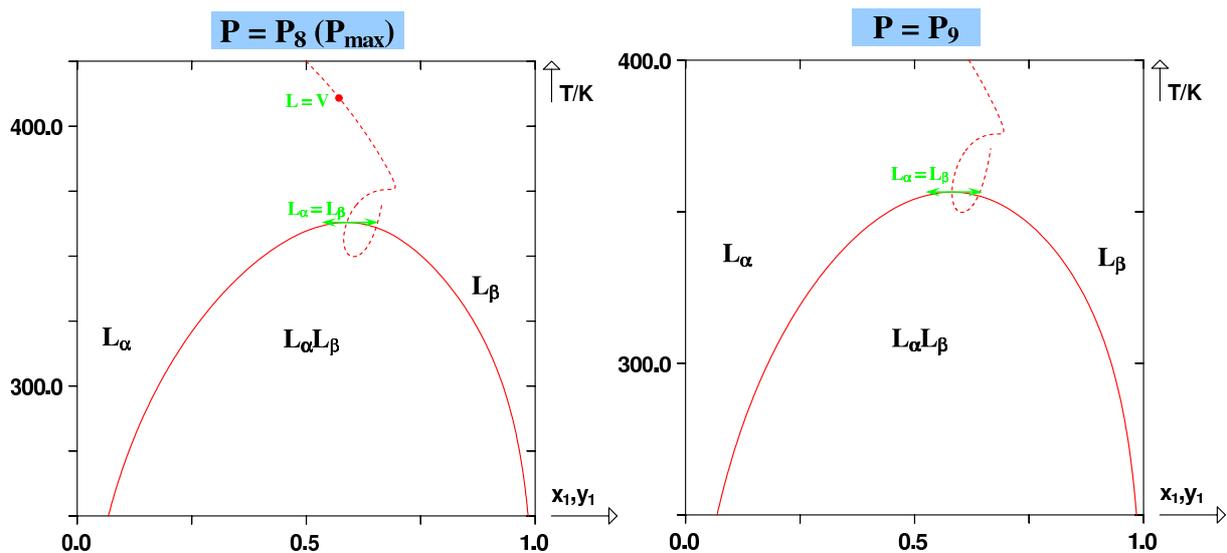


FIGURE I.92 – Diagrammes de phases isobares aux pressions $P_8 = P_{max}$ et P_9 dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un minimum et un maximum locaux en pression dans le plan (P, T) . La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_1 .

On s'intéresse à présent au système représenté par la figure I.93. Celui-ci permet d'illustrer deux situations :

- Le lieu des points critiques LPC_2 est connecté à une ligne triphasique qui se situe au-dessus des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs. Ceci permet donc d'illustrer l'azéotropie hétérogène dans les diagrammes de type III. Ce type de diagramme se rencontre notamment sur certains systèmes n-alcane(1)/eau(2).
- Le lieu des points critiques LPC_1 est croissant au voisinage du point critique du corps pur C_2 . Il permet ainsi d'illustrer le phénomène d'équilibre gaz-gaz (ou fluide-fluide).

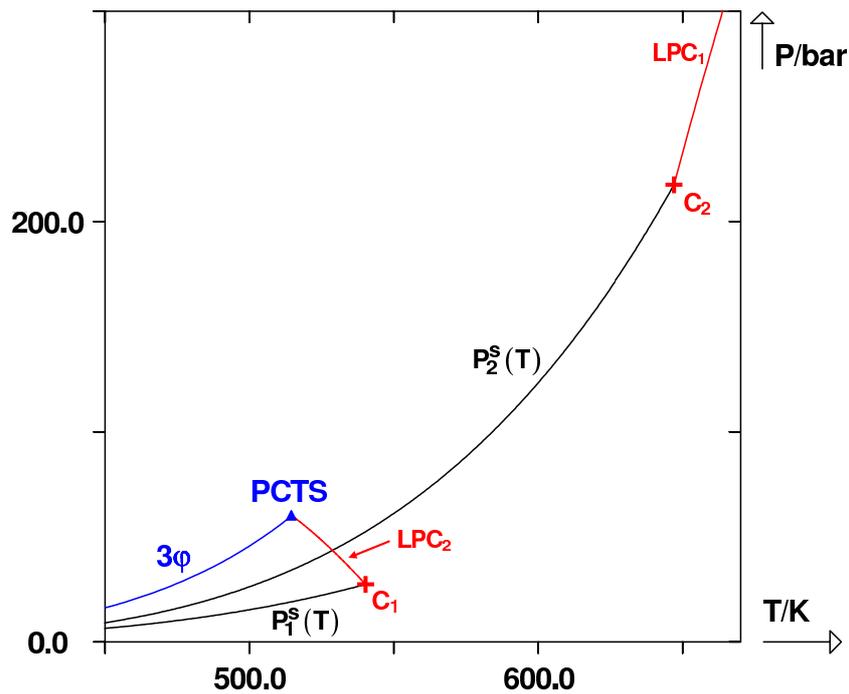


FIGURE I.93 – D.E.P.G. de type III dans le plan (P, T) . LPC_1 et LPC_2 , lieux des points critiques. C_i , point critique du corps pur i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . 3ϕ , ligne triphasique. $PCTS$, point critique terminal supérieur.

I.6.2 Azéotropie hétérogène dans les diagrammes de type III

Les coupes isothermes effectuées sont représentées sur la figure I.94.

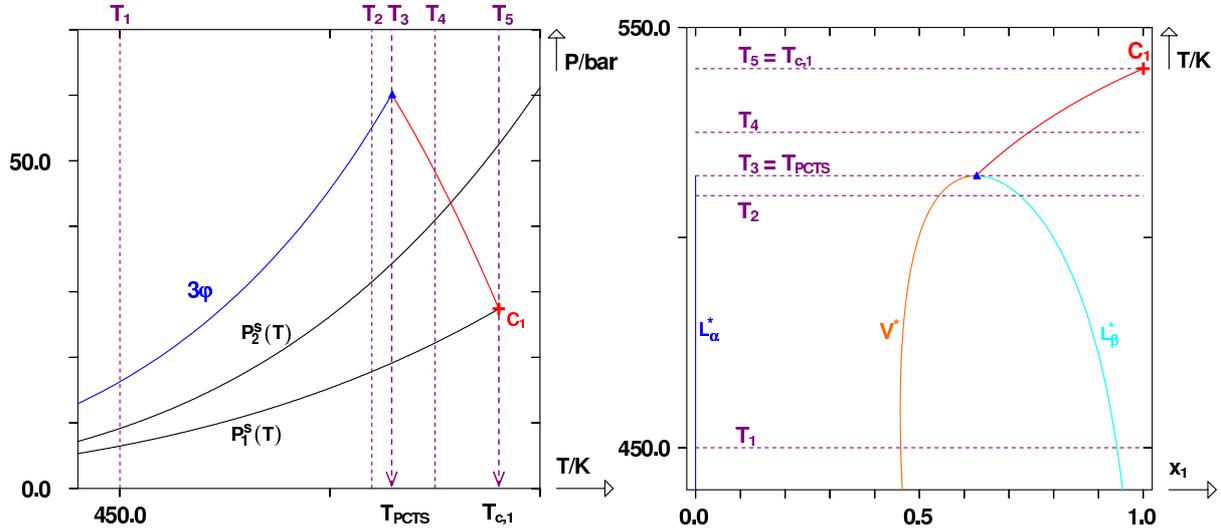


FIGURE I.94 – D.E.P.G. de type III possédant un comportement azéotropique hétérogène : représentation de coupes isothermes.

A la température $T_1 < T_{PCTS}$ (voir figure I.95), la ligne triphasique se situe au-dessus des deux courbes de pression de vapeur saturante dans le plan (P, T) . On observe un azéotrope hétérogène sur un diagramme isotherme. Notons que contrairement à ce qui était observé avec un diagramme de type II, il est ici possible d'observer un hétéroazéotrope bien que le D.E.P.G. ne comporte pas de ligne homoazéotropique qui vienne intercepter la ligne triphasique au niveau d'un biazéotrope. Il est à noter que la composition $x_{1,\alpha}$ de la phase liquide L_α est quasiment nulle, autrement dit, cette phase contient le constituant 2 presque pur. A la température T_2 , les domaines $L_\alpha V$ et $L_\beta V$ commencent à rétrécir. La composition de la vapeur en équilibre triphasique (V^*) se rapproche de celle de la phase L_β^* .

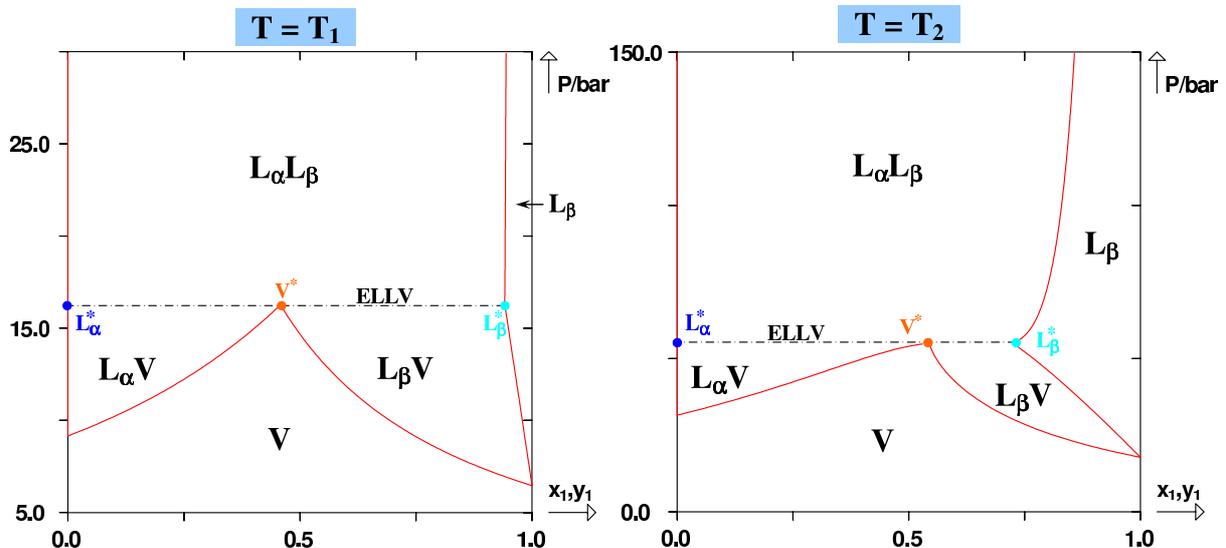


FIGURE I.95 – Diagrammes de phases isothermes aux températures $T_1 < T_2$ et $T_2 < T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un comportement azéotropique hétérogène.

N.B. : Le calcul de ce type de diagrammes à partir d'une équation d'état cubique n'est pas aisé. En effet, la composition de la phase α en constituant 1 est typiquement de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} . Il est donc nécessaire de posséder un programme de calcul d'équilibres offrant une précision supérieure sur le calcul des compositions. A la température $T_3 = T_{PCTS}$, les phases V^* et L_β^* viennent fusionner au niveau du $PCTS$.

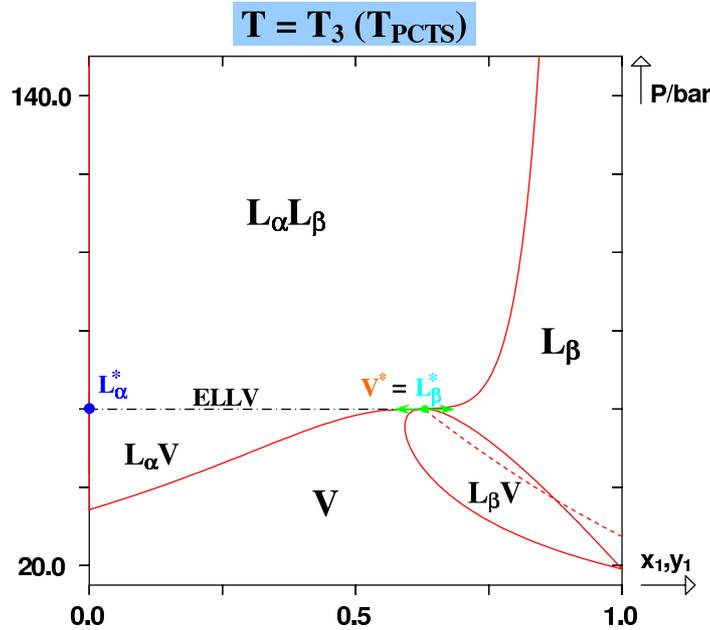


FIGURE I.96 – Diagramme de phases à la température $T_3 = T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III avec azéotropes hétérogènes.

Au niveau de ce point, le diagramme se sépare en deux zones distinctes. Pour toute température supérieure, les domaines diphasiques sont disjoints.

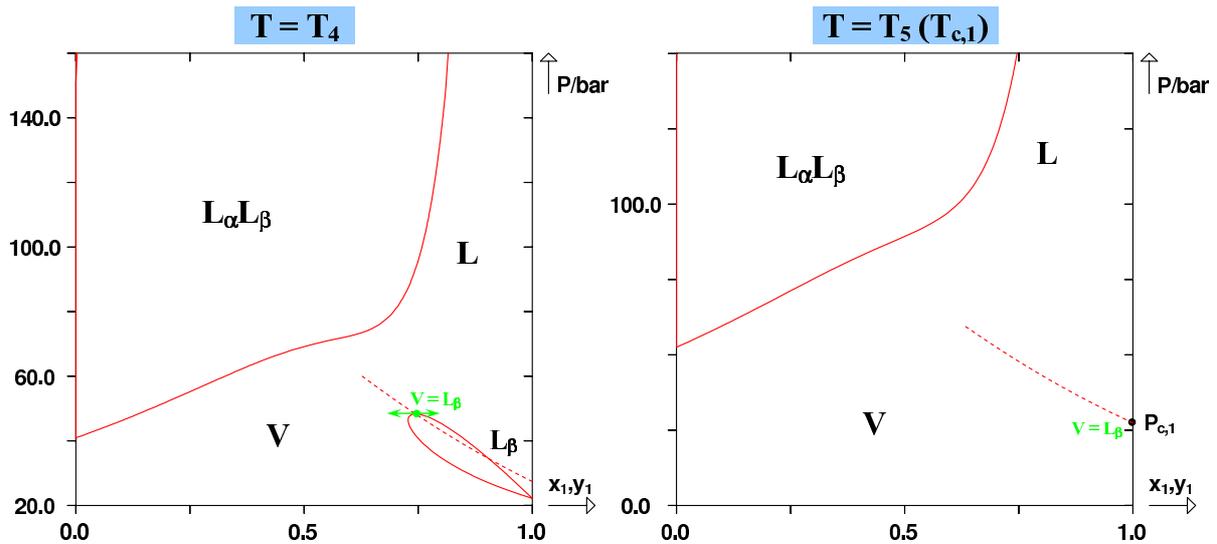


FIGURE I.97 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_4 et T_5 telles que : $T_{PCTS} < T_4 < T_5 = T_{c,1}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III avec azéotropes hétérogènes.

On peut remarquer que l'azéotrope hétérogène n'a, dans le cas présent, pas donné naissance à un azéotrope homogène (il n'existe pas de biazéotrope pour ce type de systèmes car le $PCTS$

est dans ce cas liquide-vapeur).

Le volet gauche de la figure I.97 montre une situation singulière : à la température T_4 , les domaines diphasiques sont attachés aux axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ tandis que le système possède un unique point critique.

Le domaine VL_β rétrécit avec l'augmentation de la température. C'est devenu un simple point en T_5 .

On s'intéresse à présent aux coupes isobares illustrant l'azéotropie hétérogène dans les diagrammes de type III.

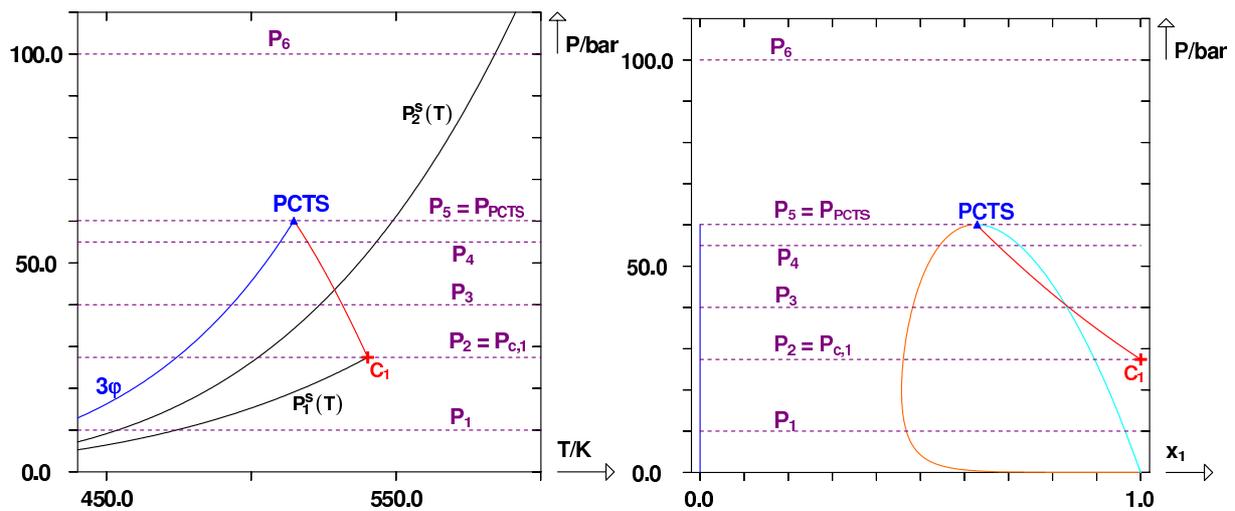


FIGURE I.98 – D.E.P.G. de type III possédant un comportement azéotropique hétérogène : représentation de coupes isobares.

Les diagrammes isobares associés à ces coupes sont regroupés sur la figure I.99 ci-après.

On peut y suivre l'évolution plus classique de la zone diphasique $L_\beta V$ qui diminue jusqu'à fusionner avec la zone liquide-liquide au niveau du $PCTS$.

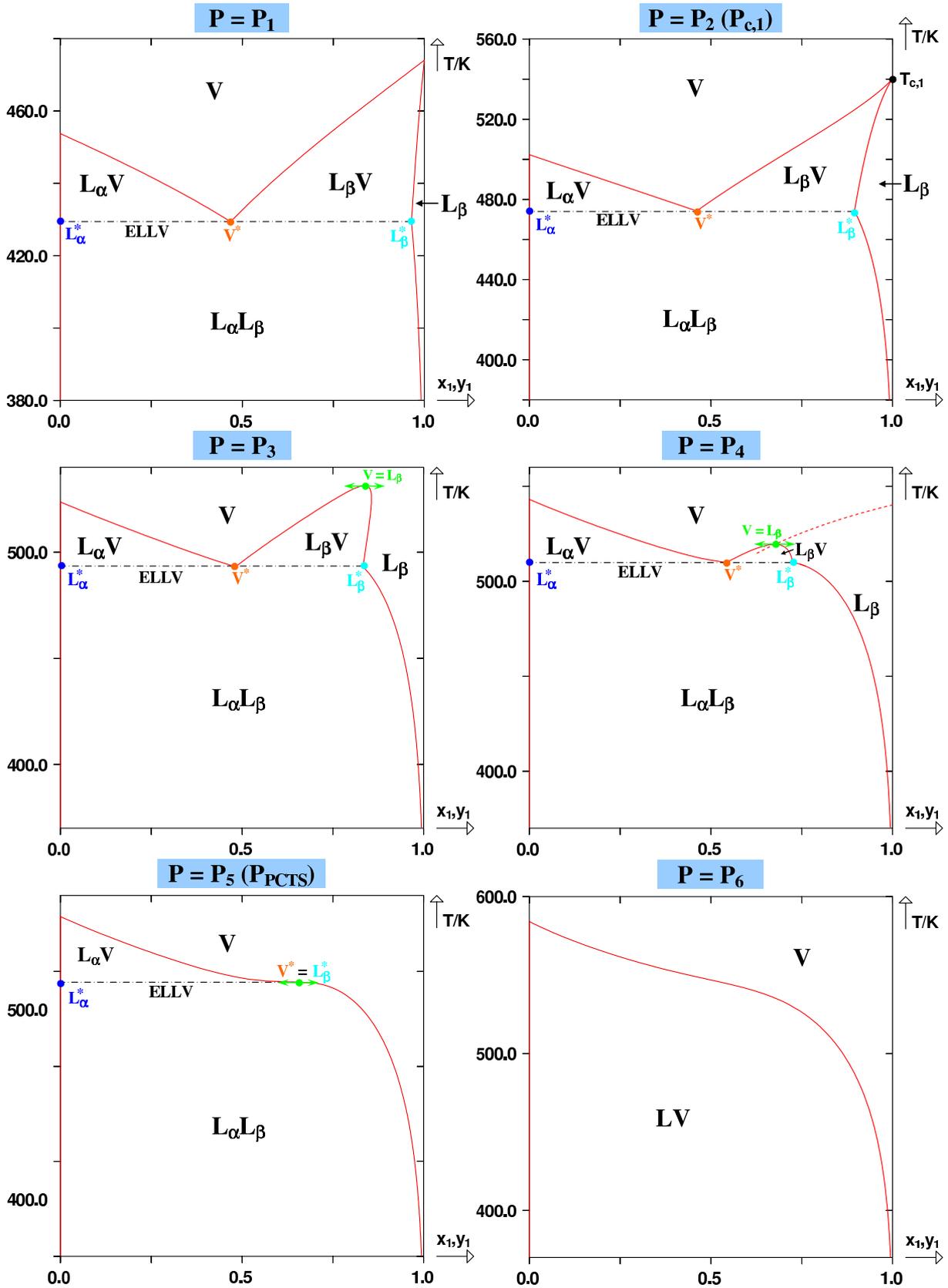


FIGURE I.99 – Diagrammes de phases isobares aux pressions P_1 à P_6 dans le cas d'un D.E.P.G. de type III possédant un comportement azéotropique hétérogène. La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_2 .

I.6.3 Équilibres gaz-gaz

Passons à présent à l'étude de LPC_1 . On propose les coupes isothermes et isobare suivantes :

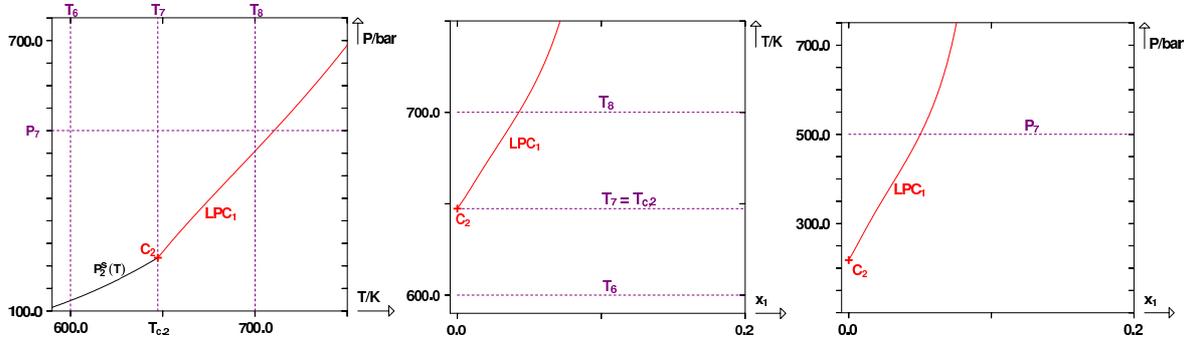


FIGURE I.100 – D.E.P.G. de type III avec lieu des points critiques LPC_1 croissant dans le plan (P, T) : représentation de coupes isothermes et isobare.

Sur la figure I.101, le diagramme isotherme T_6 est attaché à l'axe des corps purs $x_1 = 0$. Il existe sur un domaine de pression allant de la pression de vapeur $P_2^s(T_6)$ jusqu'aux pressions infinies. A la température critique $T_7 = T_{c,2}$ du corps pur 2, le diagramme diphasique est attaché pour la dernière fois à l'axe $x_1 = 0$. Ce comportement est très singulier. D'ordinaire, sauf exceptions, pour une température supérieure à la plus grande des températures critiques des corps purs, le système est monophasique supercritique. Ici, ça n'est pas le cas. A la température $T_8 > T_{c,2}$, il existe un point critique $F_1 = F_2$ qui est surmonté d'un domaine diphasique qui continue jusqu'à l'infini. Ce domaine caractérise des équilibres appelés **équilibres gaz-gaz** ou **équilibres fluide-fluide**.

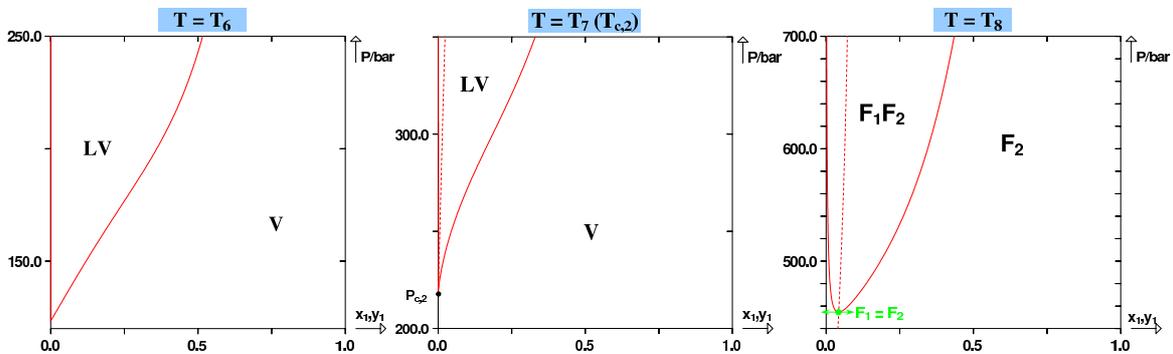


FIGURE I.101 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_6 , T_7 et T_8 dans le cas d'un D.E.P.G. de type III avec lieu des points critiques LPC_1 croissant dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente LPC_1 .

N.B. : Les équilibres gaz-gaz ont déjà été rencontrés avec des diagrammes de type I avec azéotropie négative. Cependant, la présence d'un point critique elliptique à maximum de température confinait ces équilibres gaz-gaz dans un domaine restreint de pression.

Sur le diagramme isobare à la pression $P_7 > P_{c,2} > P_{c,1}$ de la figure I.102 ci-après, on peut visualiser le point critique fluide-fluide et le domaine des équilibres gaz-gaz dans le plan Txy .

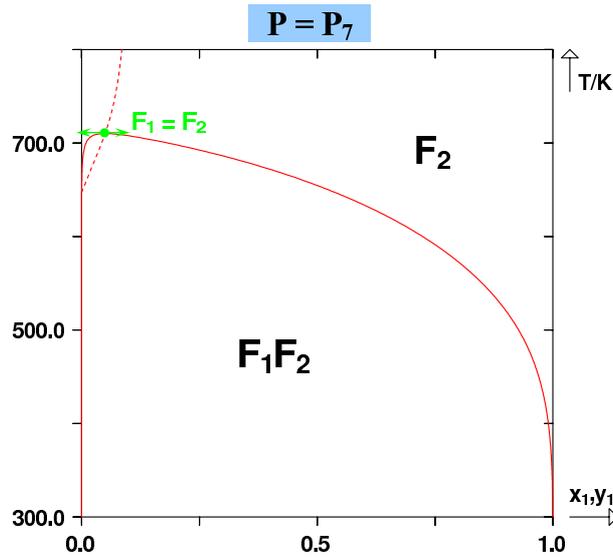


FIGURE I.102 – Diagramme de phases isobare à la pression $P_7 > P_{c,2} > P_{c,1}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type III avec lieu des points critiques LPC_1 croissant dans le plan (P, T) . La ligne pointillée représente LPC_1 .

I.6.4 Minimum en température sur le lieu des points critiques d'un diagramme de type III

Pour terminer cette étude sur les diagrammes de type III, on s'intéresse à présent au cas où le lieu des points critiques LPC_1 posséderait un minimum en température avec tangente verticale ($dT_c/dP_c = 0$). Ce cas est présenté sur la figure I.103.

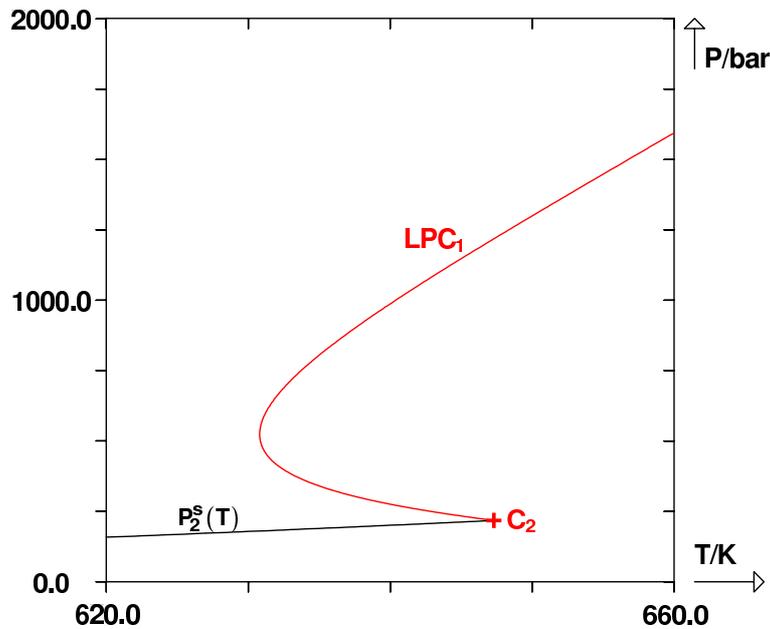


FIGURE I.103 – D.E.P.G. de type III dans le plan (P, T) . LPC_1 , lieu des points critiques. C_i , point critique du corps pur i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i .

L'intérêt de ce cas par rapport à ceux présentés précédemment et qui possèdent un minimum vient du fait que le lieu des points critiques ne joint pas deux points critiques de corps purs. Dans

le plan (P, T) , LPC_1 part de C_2 , voit sa température diminuer, atteindre un minimum puis repartir dans le sens croissant. La pression quant à elle augmente continûment jusqu'à l'infini. Par ailleurs, les phénomènes sont beaucoup plus visibles sur ce type de diagrammes que sur ceux de type I ou II.

La figure I.104 représente les coupes isothermes réalisées. Les diagrammes correspondants sont donnés sur la figure I.105.

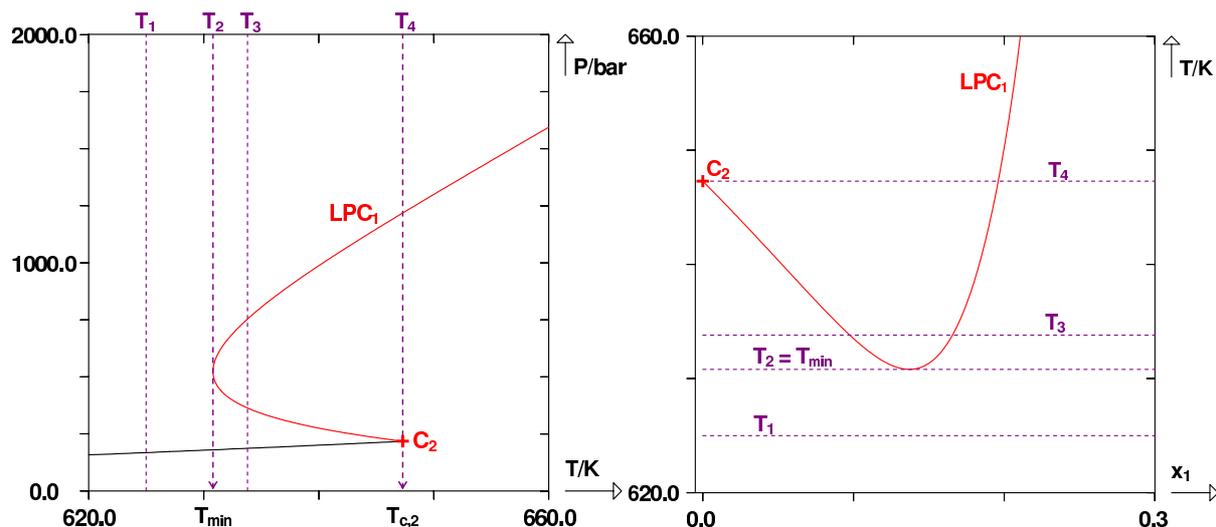


FIGURE I.104 – D.E.P.G. de type III avec LPC présentant un minimum en température : représentation de coupes isothermes.

Les diagrammes isothermes aux températures T_1 , $T_{min} - \varepsilon$ et $T_2 = T_{min}$ représentent la formation du point critique hyperbolique à minimum en température, déjà évoqué précédemment. Pour une température T_3 légèrement supérieure à T_2 , on observe deux domaines diphasiques. Le domaine inférieur représente les équilibres liquide-vapeur. Le domaine supérieur représente les équilibres fluide-fluide (ou gaz-gaz). En effet, pour $T_4 = T_{c,2}$, le domaine liquide-vapeur se limite à un seul point (C_2 dans le plan (P, T)); à plus haute pression débute un domaine diphasique qui reste présent à des températures supérieures à la plus grande des températures critiques des corps purs. C'est donc bien le domaine des équilibres gaz-gaz.

N.B. : D'un point de vue historique [2], l'existence des équilibres gaz-gaz a été mentionnée pour la première fois par les physiciens hollandais VAN LAAR et KORTEWEG resp. en 1890 et 1891. Il faudra attendre 1941 pour que KRICHEVSKII et TSIKLIS en mesurent expérimentalement.

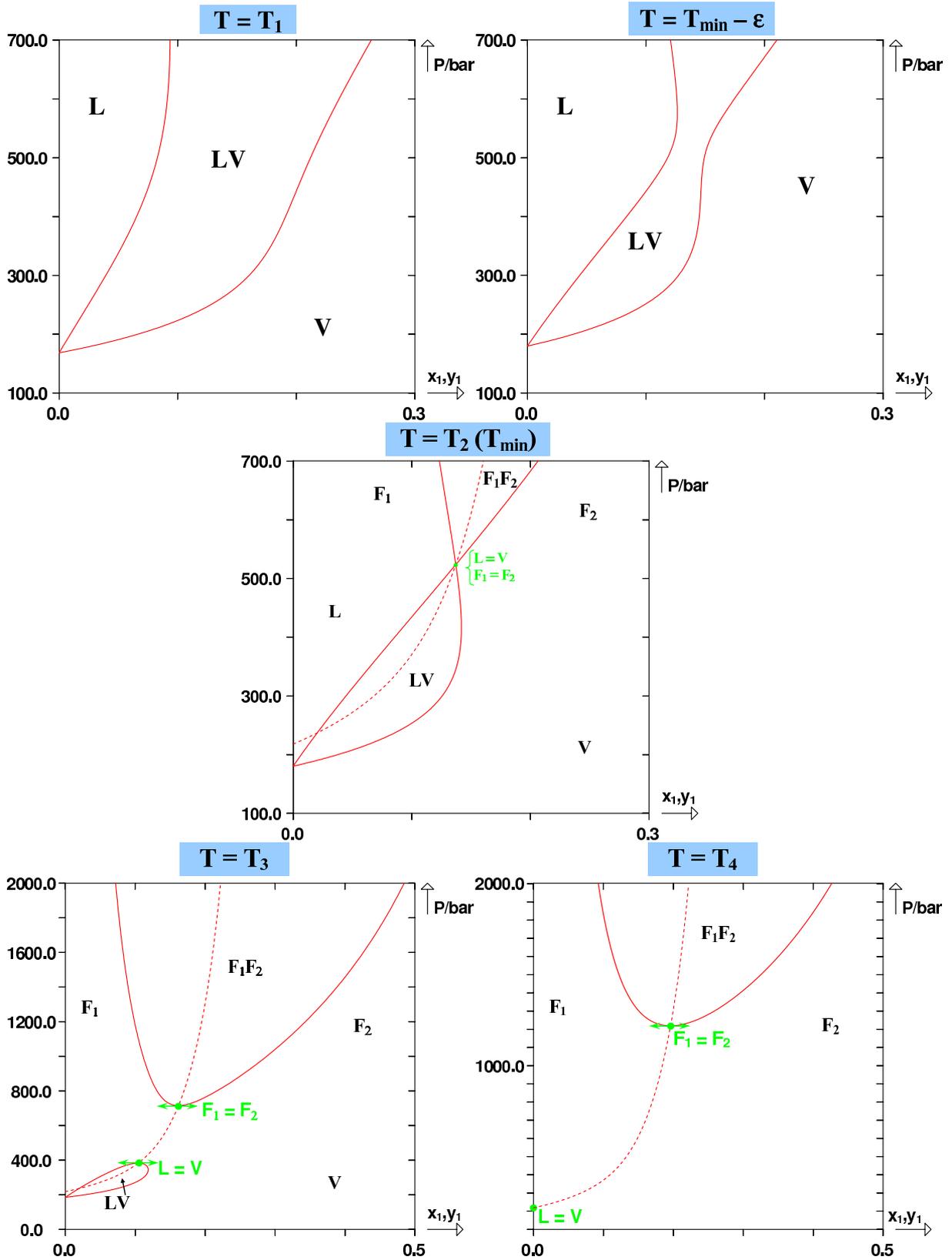


FIGURE I.105 – Diagrammes de phases isothermes au voisinage du point critique à minimum en température dans le cas d’un D.E.P.G. de type III avec LPC présentant un minimum en température : représentation de coupes isothermes. La ligne pointillée rouge représente le lieu des points critiques LPC_1 .

I.7 Diagrammes de type IV

Les diagrammes de type IV sont caractérisés [1, 3, 5] par trois lieux des points critiques. Le premier d'entre eux, noté LPC_1 est relié au point critique du corps pur le plus lourd (C_2) et intercepte une ligne triphasique $3\varphi_2$ au niveau d'un **point critique terminal inférieur** $PCTI$ (LL). Cette ligne triphasique débute en ce point et se termine au niveau d'un point critique terminal supérieur $PCTS$ (LV). Un second lieu des points critiques, noté LPC_2 débute sur le $PCTS$ et se termine en rejoignant le point critique du corps pur le plus léger (C_1). Une seconde ligne triphasique $3\varphi_1$ débute à basse température et relie un point critique terminal supérieur $PCTS$ (LL). Enfin, un troisième lieu des points critiques liquide-liquide, noté LPC_3 , débute aux pressions infinies et vient se terminer sur le $PCTS$ (LL).

La figure I.106 illustre le type IV.

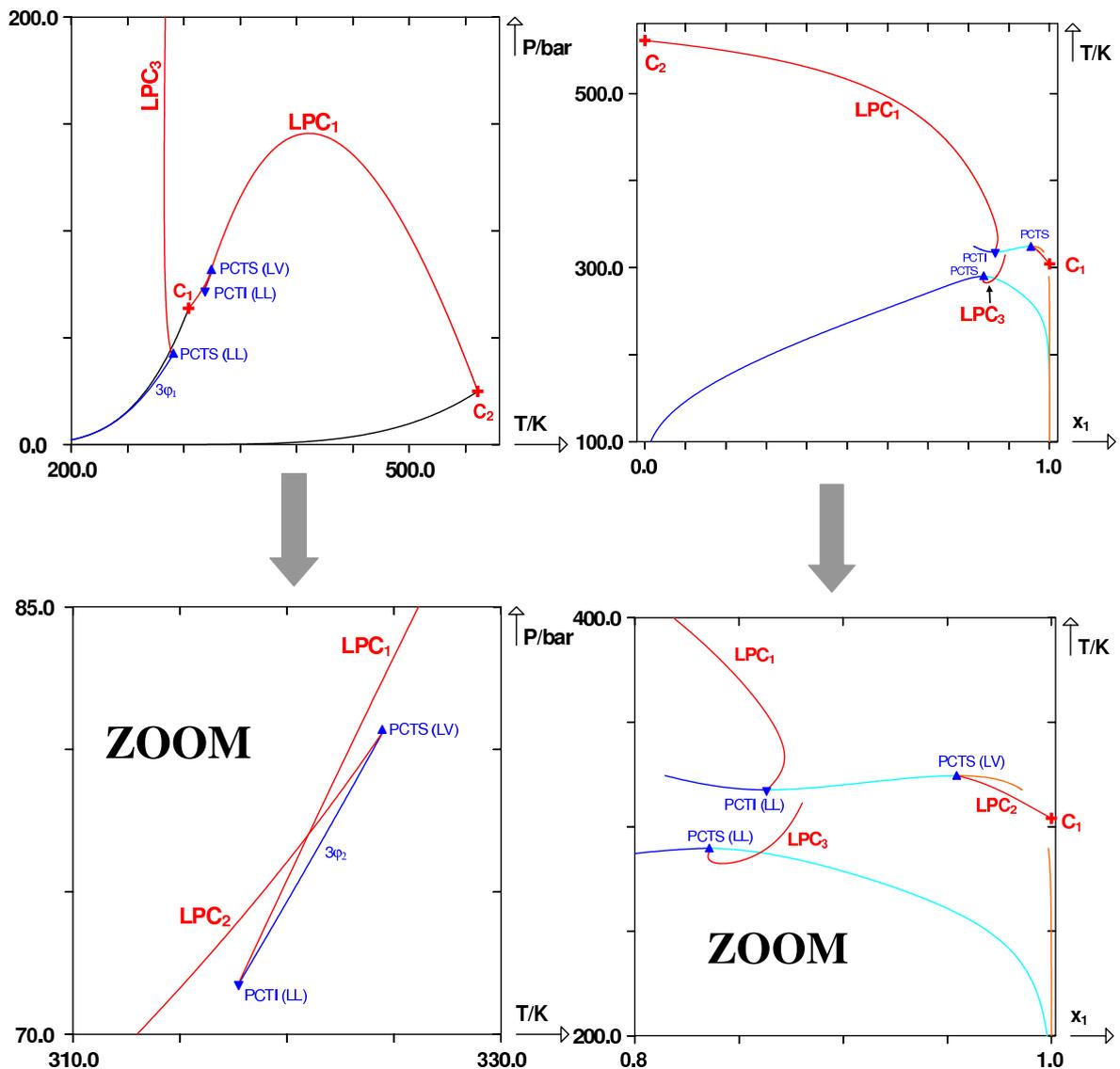


FIGURE I.106 – D.E.P.G. de type IV dans les plans (P, T) et (T, x_1) . LPC_1 , LPC_2 et LPC_3 : lieux des points critiques. C_i , point critique des corps purs i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur des corps purs i . $PCTS(LV)$, point critique terminal supérieur liquide-vapeur, $PCTS(LL)$, point critique terminal supérieur liquide-liquide, $PCTI(LL)$, point critique terminal inférieur liquide-liquide. 3φ , lignes triphasiques.

Historiquement, les diagrammes de type IV n'ont pas été découverts expérimentalement mais par le calcul. C'est le "mathématicien chimiste"¹² hollandais VAN LAAR (du laboratoire de VAN DER WAALS) qui les a calculés en 1905-1906. Il a par ailleurs montré que le type IV est en réalité un cas intermédiaire entre les types II et III [2].

Afin de comprendre les diagrammes de type IV, on utilise comme précédemment des coupes isothermes et isobares des diagrammes de phases.

La figure I.107 représente les coupes isothermes réalisées dans les plans (P, T) et (T, x_1) .

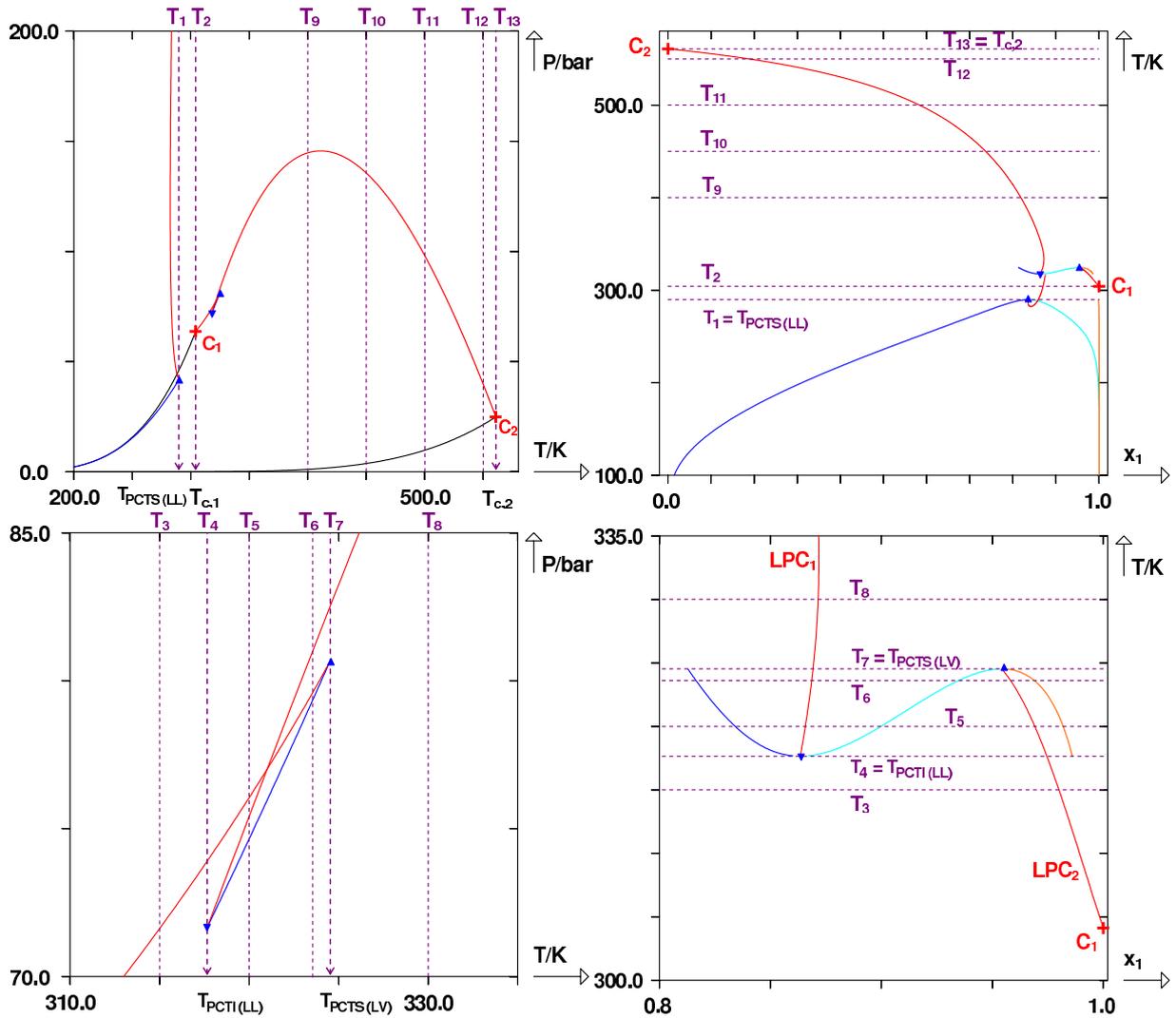


FIGURE I.107 – D.E.P.G. de type IV : représentation de coupes isothermes.

La figure I.108 représente le diagramme de phases du binaire considéré pour une température à peine inférieure à la température du $PCTS (LL)$. On peut y constater la présence d'un équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur. La pente du LPC liquide-liquide (LPC_3) étant négative, pour $T < T_{PCTS (LL)}$, il existe un point critique liquide-liquide.

12. C'est ainsi que le nomme Johanna LEVELT SENGERS [2]

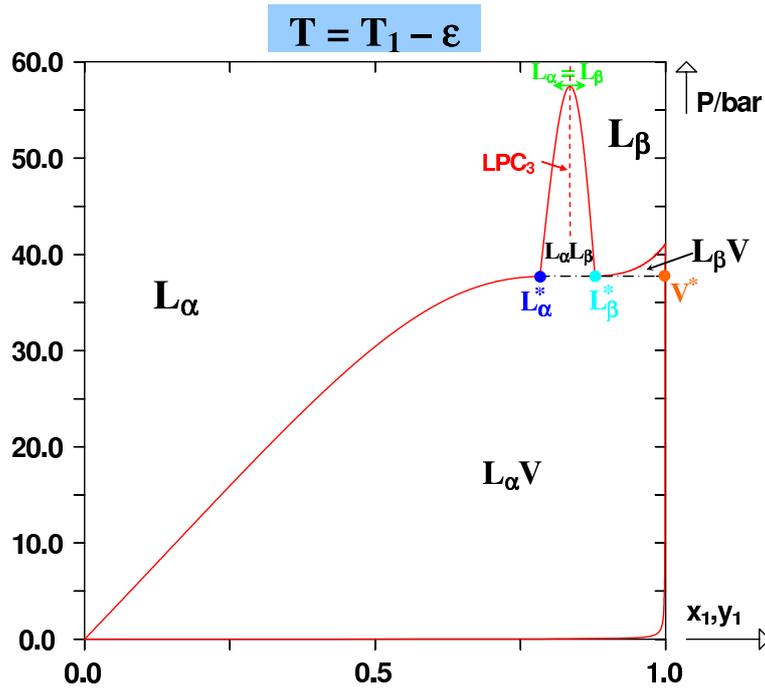


FIGURE I.108 – Diagramme de phases isotherme à la température $T = T_{PCTS (LL)} - \varepsilon$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

Comme déjà évoqué précédemment, le point critique terminal supérieur $L_\alpha^* = L_\beta^*$ est caractérisé sur le diagramme de phases isotherme à $T = T_{PCTS (LL)}$ par un point d'inflexion à tangente horizontale (voir figure I.109).

A la température $T_2 = T_{c,1}$ du point critique C_1 , il n'y a plus présence d'équilibre triphasique sur le diagramme de phases.

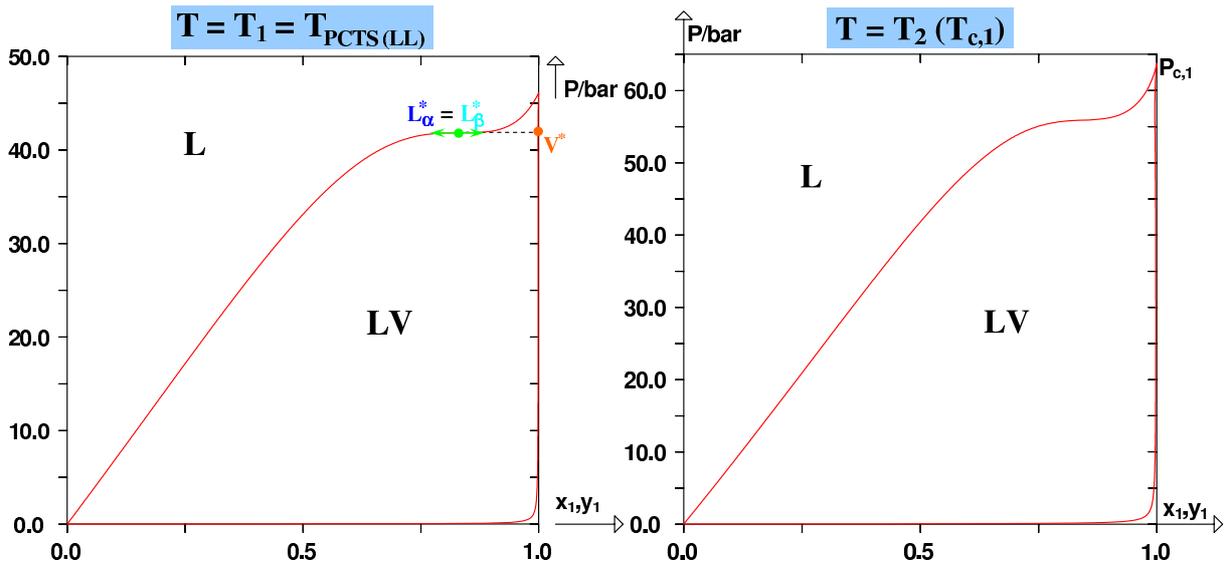


FIGURE I.109 – Diagrammes de phases isotherme aux températures $T_1 = T_{PCTS (LL)}$ et $T_2 = T_{c,1}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

A la température T_3 , le diagramme de phases possède un unique point critique de mélange. Une fois de plus, le point d'inflexion présent sur le diagramme isotherme semble rappeler l'existence

d'un point critique terminal supérieur liquide-liquide aux précédentes températures. Toutefois, on peut également interpréter ce point d'inflexion comme la marque de l'apparition prochaine d'un point critique terminal. En effet, à la température T_4 , sur le diagramme de phases isotherme (voir figure I.110), on observe un second point critique qui est un point critique terminal inférieur liquide-liquide $L_\alpha^* = L_\beta^*$, noté *PCTI* (*LL*).

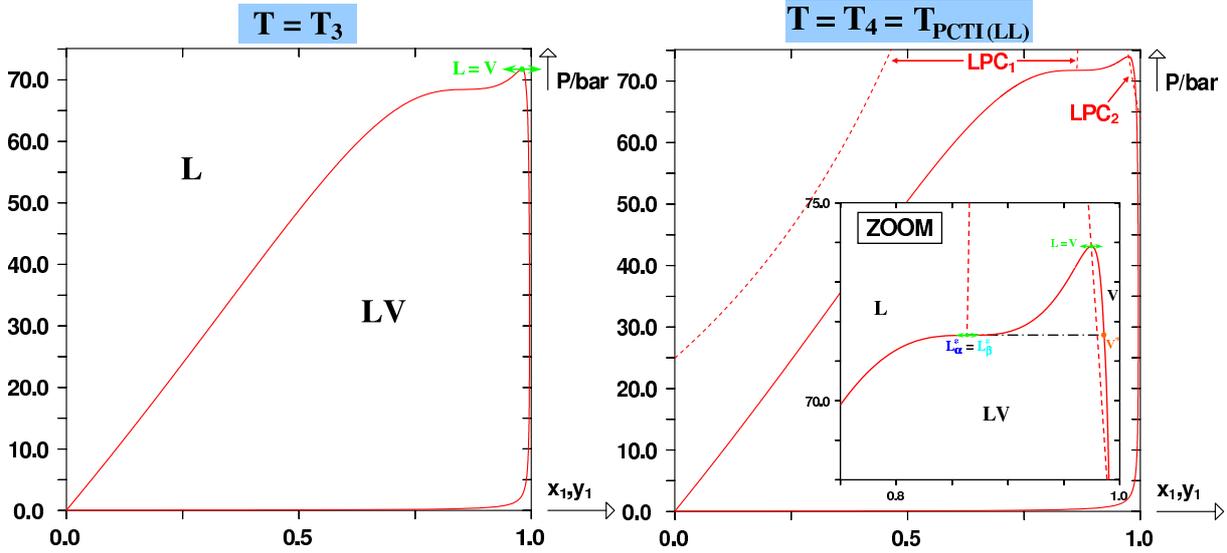


FIGURE I.110 – Diagrammes de phases isotherme aux températures T_3 et $T_4 = T_{PCTI} (LL)$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

Pour une température T_5 légèrement supérieure à T_4 (figure I.111), le domaine liquide-liquide qui vient de naître grandit petit à petit tandis que le domaine liquide-vapeur $L_\beta V$ situé au-dessus de la ligne triphasique diminue progressivement. A la température $T_6 > T_5$, le domaine liquide-liquide est devenu beaucoup plus grand que le domaine $L_\beta V$. On peut remarquer que le point critique $L_\beta = V$ s'est beaucoup rapproché de la ligne triphasique. Par ailleurs les compositions et les densités des phases L_β^* et V^* en équilibre triphasique tendent à devenir identiques.

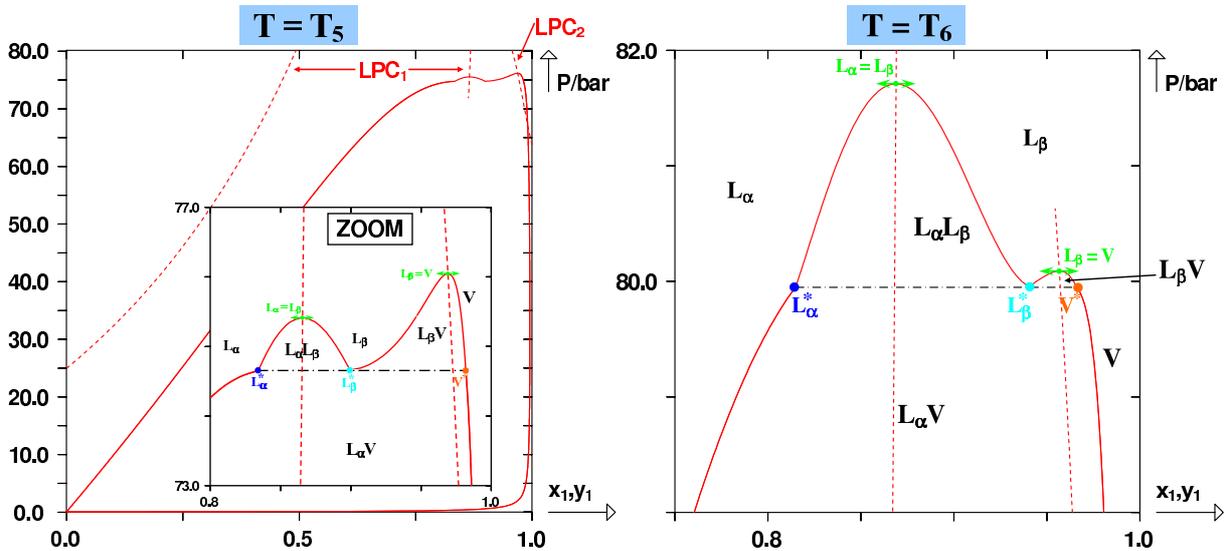


FIGURE I.111 – Diagrammes de phases isotherme aux températures T_5 et T_6 dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

A la température $T_7 = T_{PCTS(LV)}$ (figure I.112), le domaine $L_\beta V$ se limite à un seul point, le point critique terminal supérieur liquide-vapeur $L_\beta^* = V^*$, noté $PCTS(LV)$, lieu de la fusion des phases L_β^* et V^* . Pour toute température supérieure, ce domaine a définitivement disparu.

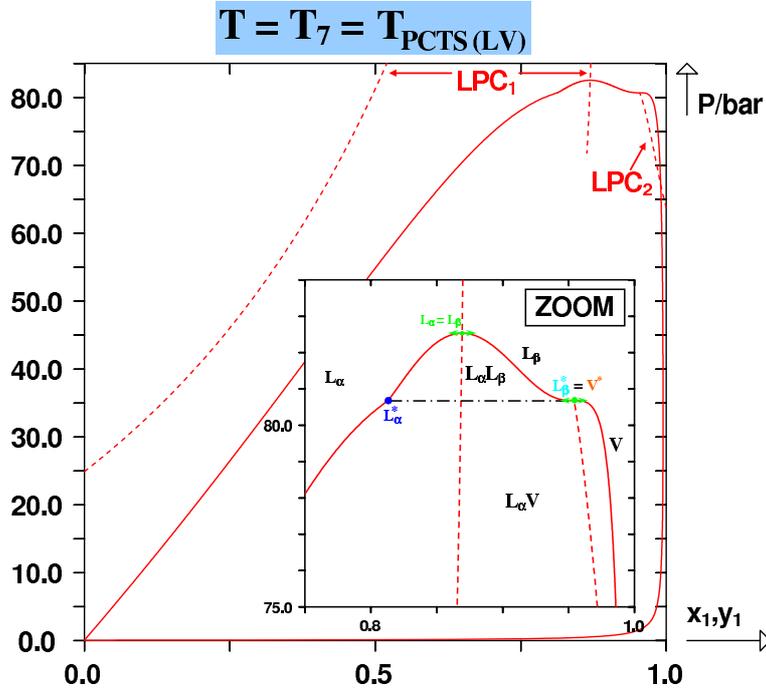


FIGURE I.112 – Diagramme de phases isotherme à la température $T_7 = T_{PCTS(LV)}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

Enfin, au delà de $T_{PCTS(LV)}$, le type IV se comporte comme le type I dans le domaine super-critique (voir figure I.113).

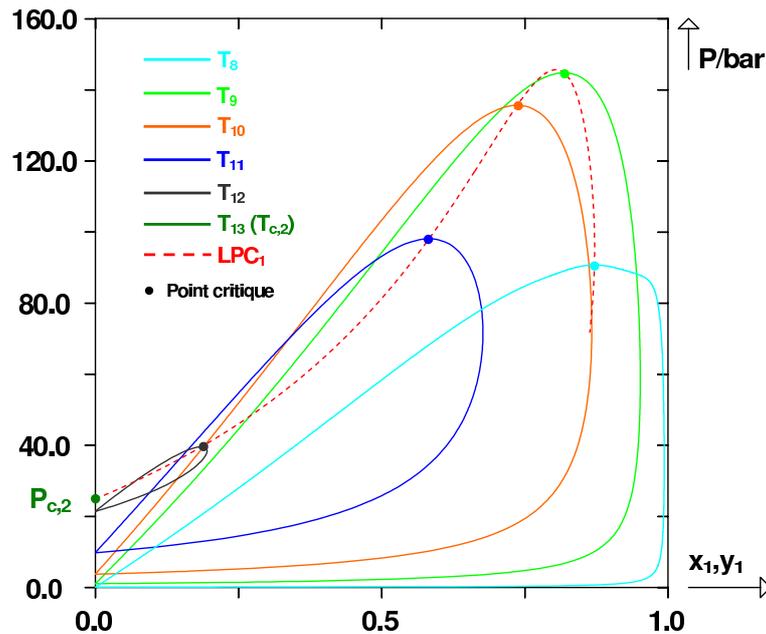


FIGURE I.113 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_8 à $T_{13} = T_{c,2}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV.

Passons à présent à l'étude des diagrammes isobares. Les coupes effectuées sont représentées sur la figure I.114.

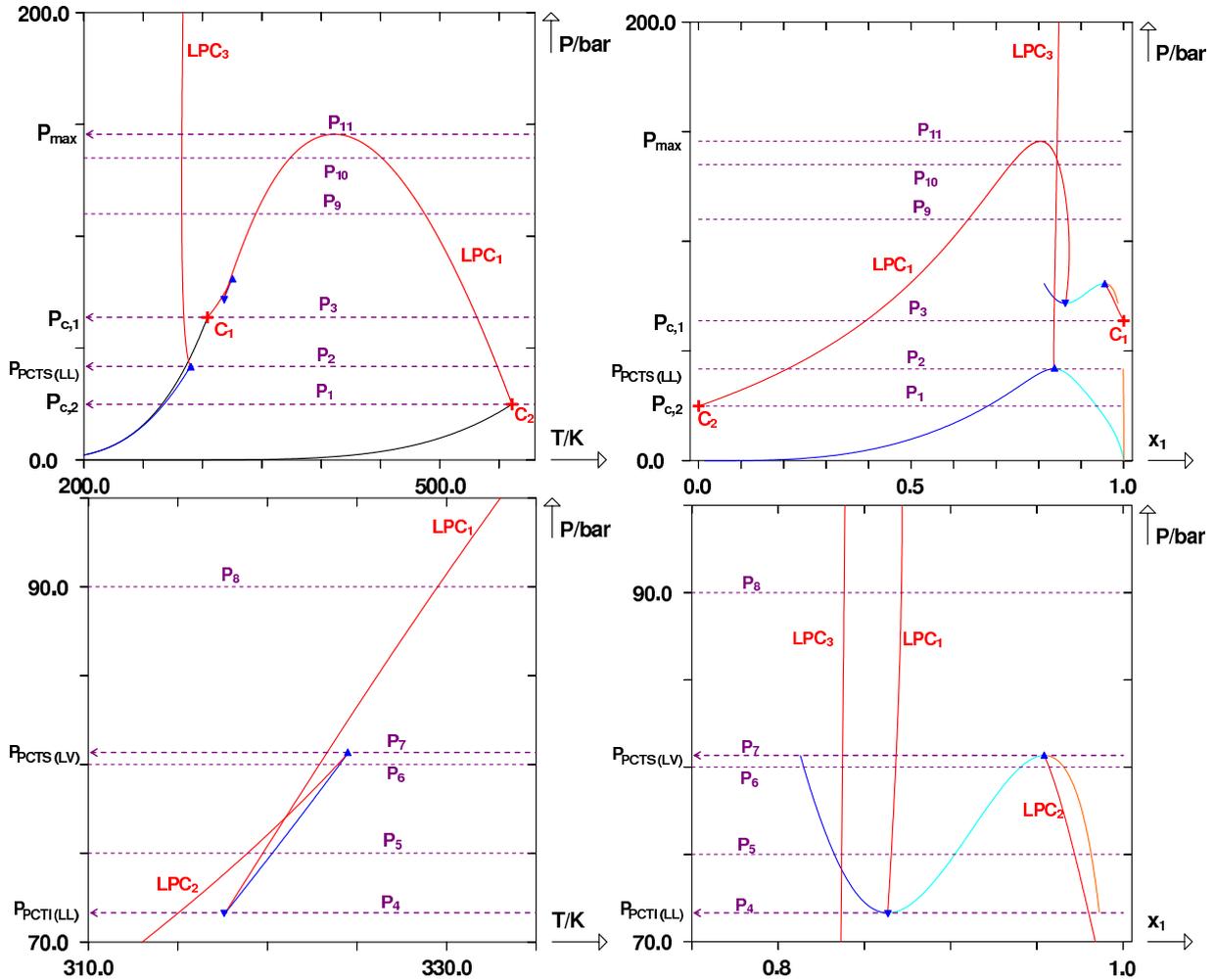


FIGURE I.114 – D.E.P.G. de type IV : représentation de coupes isobares.

Les diagrammes de phases correspondants sont donnés sur les figures I.115 et I.116. Jusqu'à la pression P_4 , le comportement du système est similaire à un comportement de type II. Entre les pressions P_4 et P_7 , on observe à l'instar des diagrammes isothermes la naissance d'un équilibre triphasique. Une zone d'équilibre liquide-liquide fait son apparition. Celle-ci va augmenter tandis que la zone diphasique liquide-vapeur située à sa droite diminue progressivement. Lorsque la pression P_7 est atteinte, l'équilibre triphasique est présent pour la dernière fois. Pour toute pression supérieure, on observe à nouveau un comportement de type II.

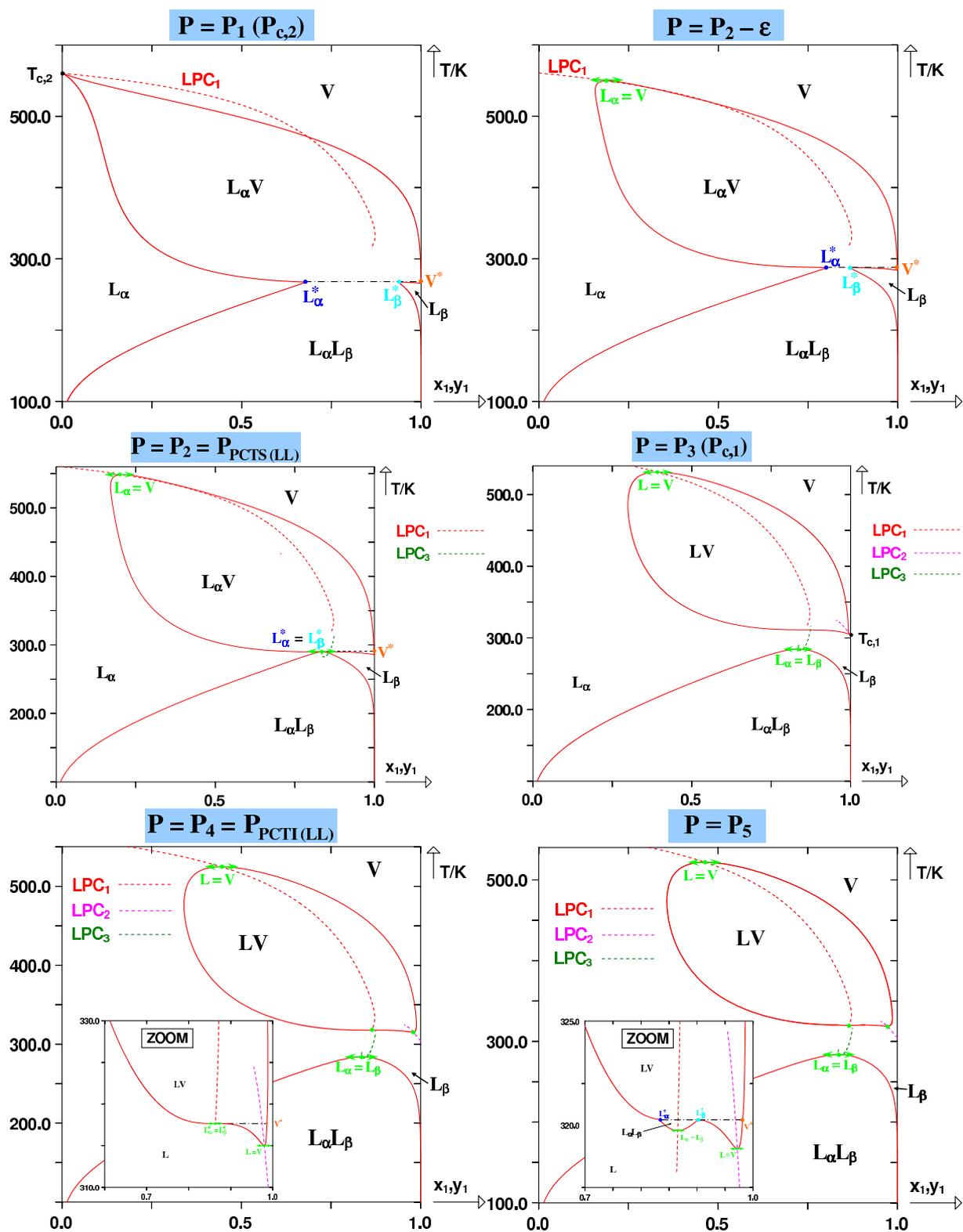


FIGURE I.115 – Diagrammes de phases isobares aux pressions P_1 à P_5 dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV. Les lignes pointillées rouge, verte et rose représentent les lieux des points critiques.

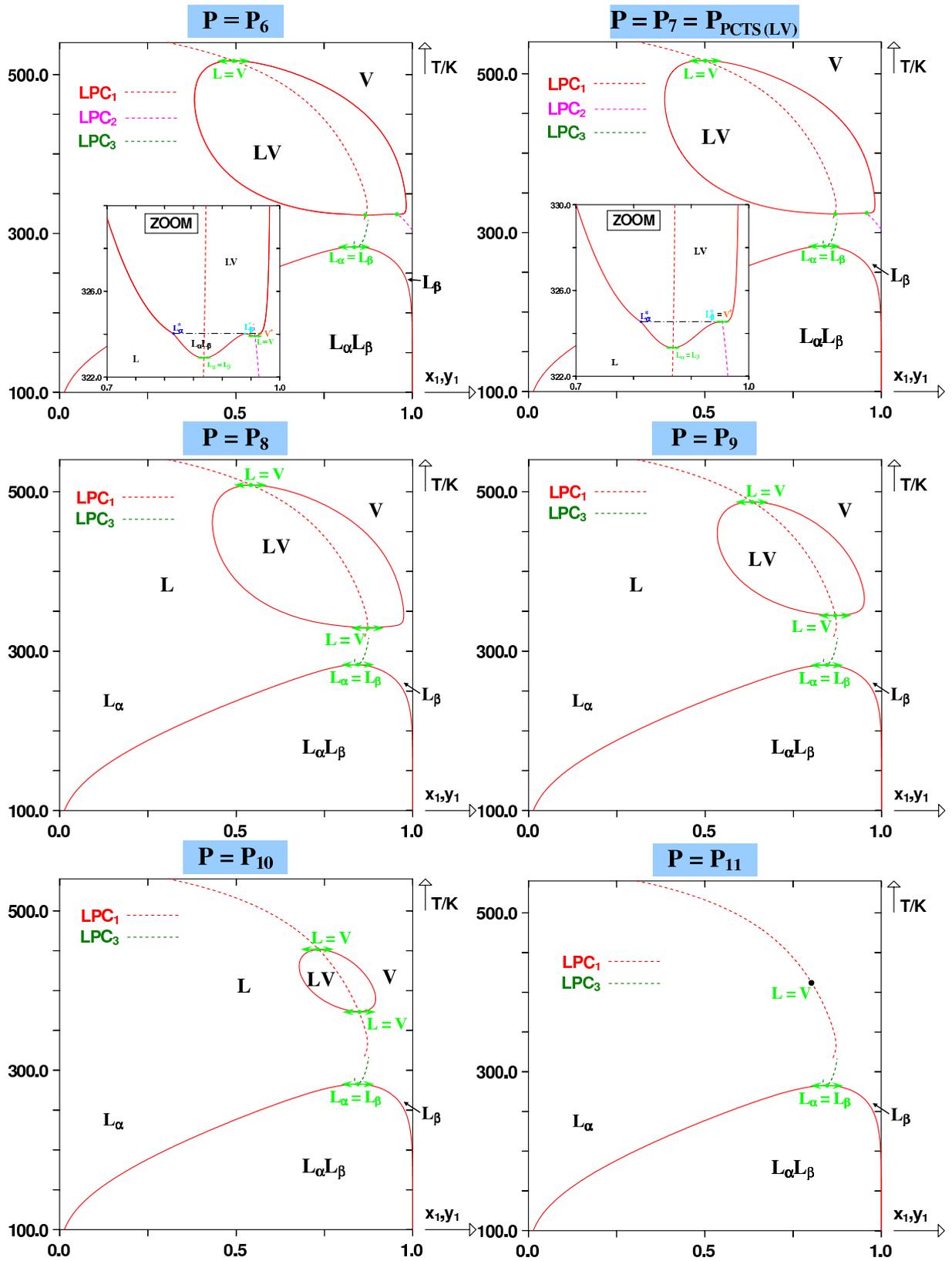


FIGURE I.116 – Diagrammes de phases isobares aux pressions P_6 à P_{11} dans le cas d'un D.E.P.G. de type IV. Les lignes pointillées rouge, verte et rose représentent les lieux des points critiques.

Pour terminer avec les diagrammes de type IV, on notera qu'il existe quelques légères variantes du cas que l'on vient d'étudier. Par exemple, la ligne triphasique $3\varphi_2$ qui joint les deux points critiques terminaux, peut débuter à une température inférieure à la température $T_{c,1}$. Dans ce cas, la pression du *PCTI* est inférieure à la pression critique $P_{c,1}$ (voir figure I.117).

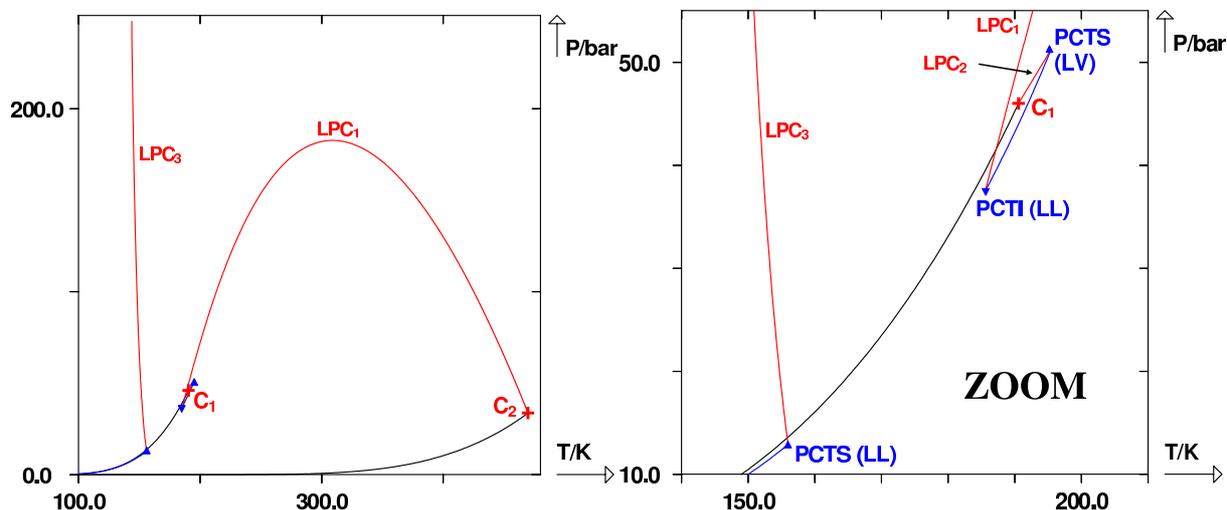


FIGURE I.117 – D.E.P.G. de type IV tel que $P_{PCTI} < P_{c,1}$.

I.8 Diagrammes de type V

Ces diagrammes ont été expérimentalement découverts par KUENEN et ROBSON en 1899 [2] qui étudiaient alors le comportement du système binaire éthane(1)/propan-1-ol(2). A présent que les diagrammes de type IV sont définis, il devient extrêmement simple de définir les diagrammes de type V [1, 3, 5]. Ceux-ci sont exactement identiques aux diagrammes de type IV, à la différence que les diagrammes de type V ne possèdent pas de lieu des points critiques liquide-liquide (noté LPC_3 pour les diagrammes de type IV). Par conséquent, ils ne possèdent donc pas de *PCTS (LL)*, ni de ligne triphasique $3\varphi_1$ attachée à celui-ci.

La figure I.118 représente l'allure d'un diagramme de type V classique dans les plans (P, T) et (T, x_1) .

Comme précédemment pour les diagrammes de type IV, il peut exister quelques légères variantes dans l'allure des diagrammes de type V. En particulier, le point critique terminal inférieur (*PCTI (LL)*) peut être situé soit au-dessus du point critiques du corps pur 1 (comme c'est le cas sur la figure I.118), soit en dessous de celui-ci, comme montré sur la figure I.119.

Etant donné la grande similitude entre les types IV et V, on ne présente pas de diagrammes isothermes et isobares pour illustrer le type V.

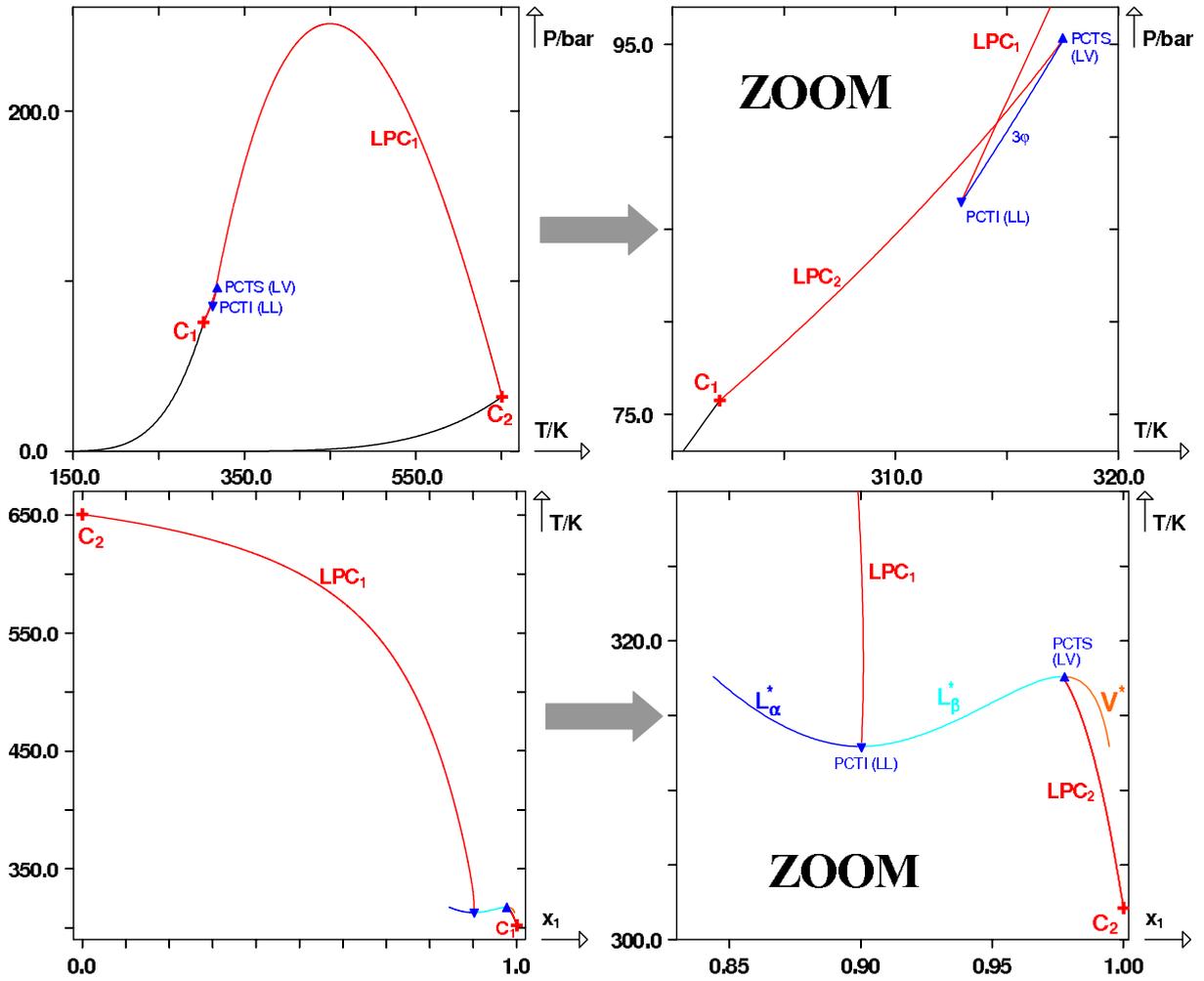


FIGURE I.118 – D.E.P.G. de type V dans les plans (P, T) et (T, x_1) . LPC_1 et LPC_2 : lieux des points critiques. C_i , point critique du corps pur i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . $PCTS(LV)$, point critique terminal supérieur liquide-vapeur, $PCTI(LL)$, point critique terminal inférieur liquide-liquide. 3ϕ , ligne triphasique.

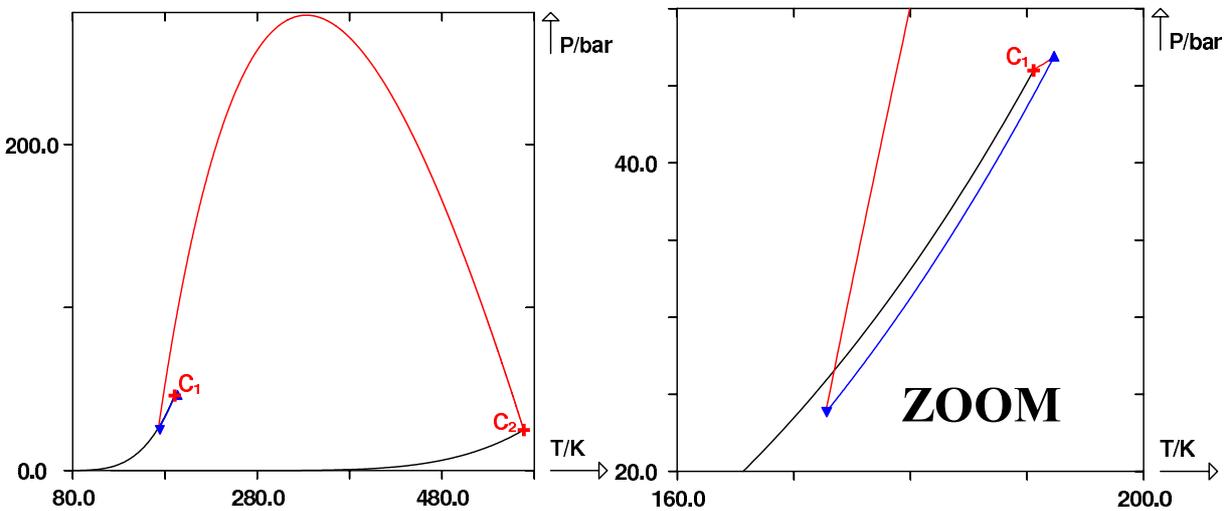


FIGURE I.119 – D.E.P.G. de type V dans le plan (P, T) tel que $P_{PCTI(LL)} < P_{c,1}$.

I.9 Diagrammes de type VI

Les diagrammes de type VI furent découverts par VAN LAAR en 1905 [2] qui après avoir modifié l'équation de VAN DER WAALS put les calculer. Il faut rappeler à ce stade que ces diagrammes ne peuvent pas être générés à partir de l'équation de VAN DER WAALS comme l'expliquent VAN KONYNENBURG et SCOTT [3].

Les diagrammes de type VI [1, 3, 5] sont identiques aux diagrammes de type I concernant le lieu des points critiques liquide-vapeur (LPC_{LV}). Celui-ci est attaché aux points critiques des corps purs 1 et 2. En revanche, ce type de diagramme possède à basse température, un lieu des points critiques liquide-liquide (LPC_{LL}) dont la pression ne tend pas vers l'infini (contrairement au type II).

Ce lieu des points critiques débute sur un point critique terminal inférieur ($PCTI$) et se termine sur un point critique terminal supérieur ($PCTS$). De plus, une ligne triphasique joint le $PCTI$ et le $PCTS$.

Un exemple de comportement de type VI est représenté dans les plans (P, T) et (T, x_1) sur la figure ci-après.

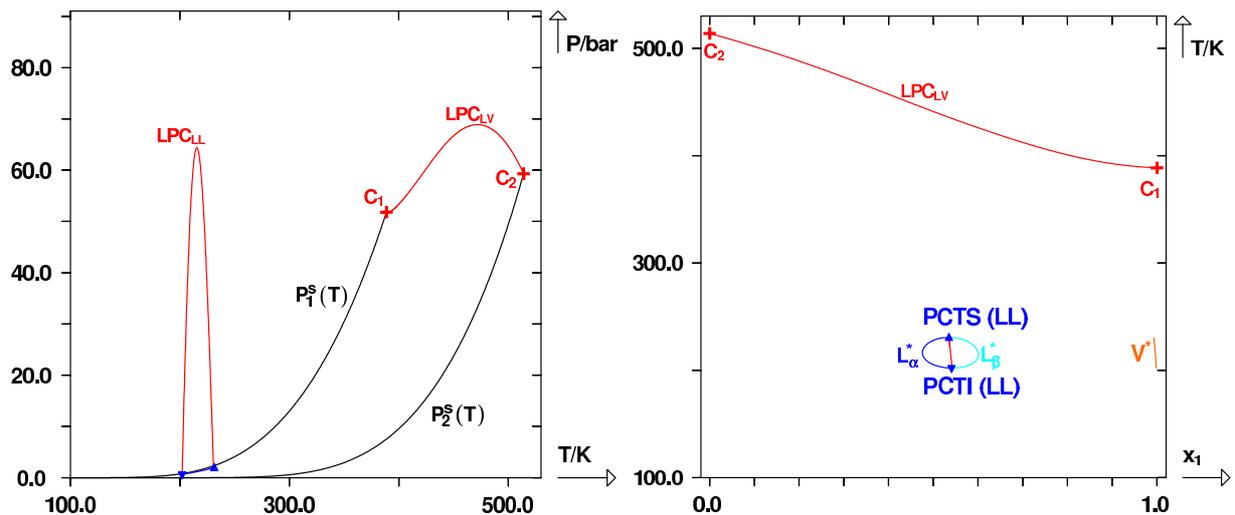


FIGURE I.120 – D.E.P.G. de type VI dans les plans (P, T) et (T, x_1). LPC_{LL} et LPC_{LV} : lieux des points critiques. C_i , point critique du corps pur i . $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur du corps pur i . $PCTS$, point critique terminal supérieur liquide-liquide, $PCTI$, point critique terminal inférieur liquide-liquide. 3φ , ligne triphasique.

Afin de mieux visualiser les phénomènes physiques, la figure I.121 représente ces mêmes diagrammes au voisinage de la ligne triphasique.

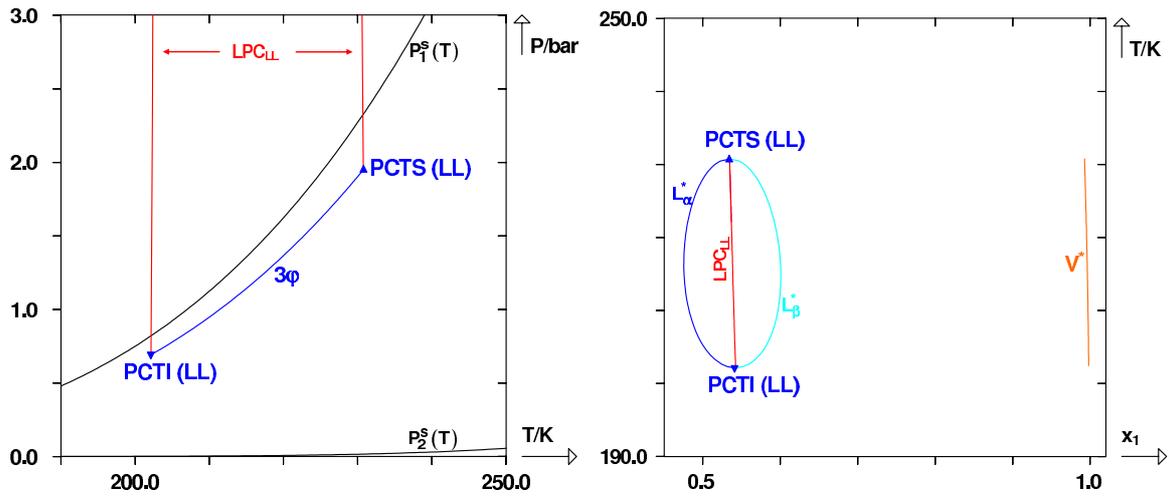


FIGURE I.121 – Agrandissement de la figure I.120 au voisinage de la ligne triphasique.

Pour décrire le comportement de ce système, on réalise des coupes isothermes comme indiqué sur la figure I.122.

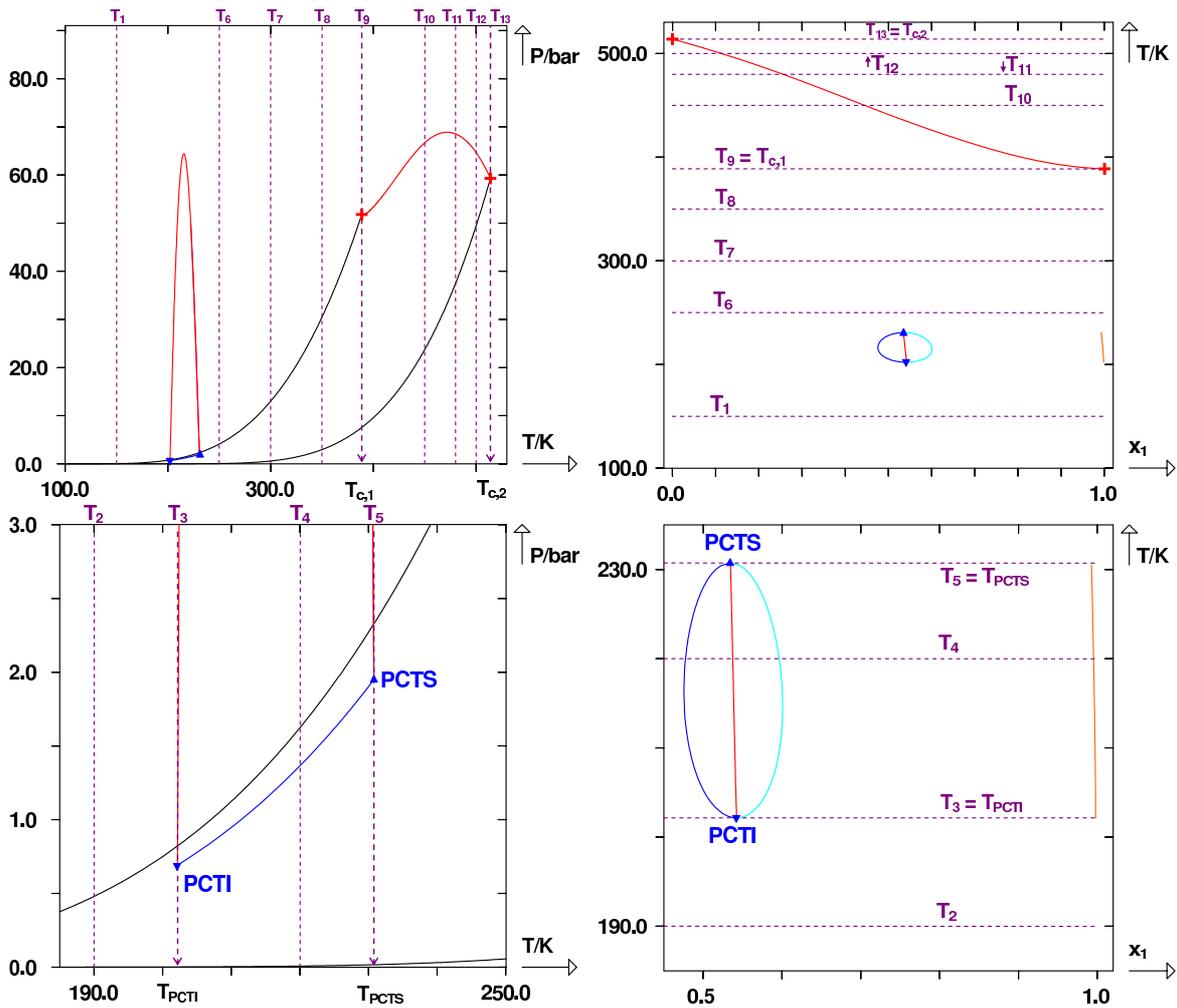


FIGURE I.122 – D.E.P.G. de type VI : représentation de coupes isothermes.

A la température T_1 , le diagramme de phases est assez classique. La forme de la courbe de rosée témoigne d'une très grande dissymétrie du système. La courbe de bulle possède un point d'inflexion que l'on retrouve à la température T_2 . A la température $T_3 = T_{PCTI}$, le point d'inflexion possède une tangente horizontale : c'est un point critique terminal inférieur $L_\alpha^* = L_\beta^*$. A une température légèrement supérieure ($T_3 + \epsilon$), un domaine diphasique liquide-liquide fait son apparition sur le diagramme de phases isotherme (voir figure I.123).

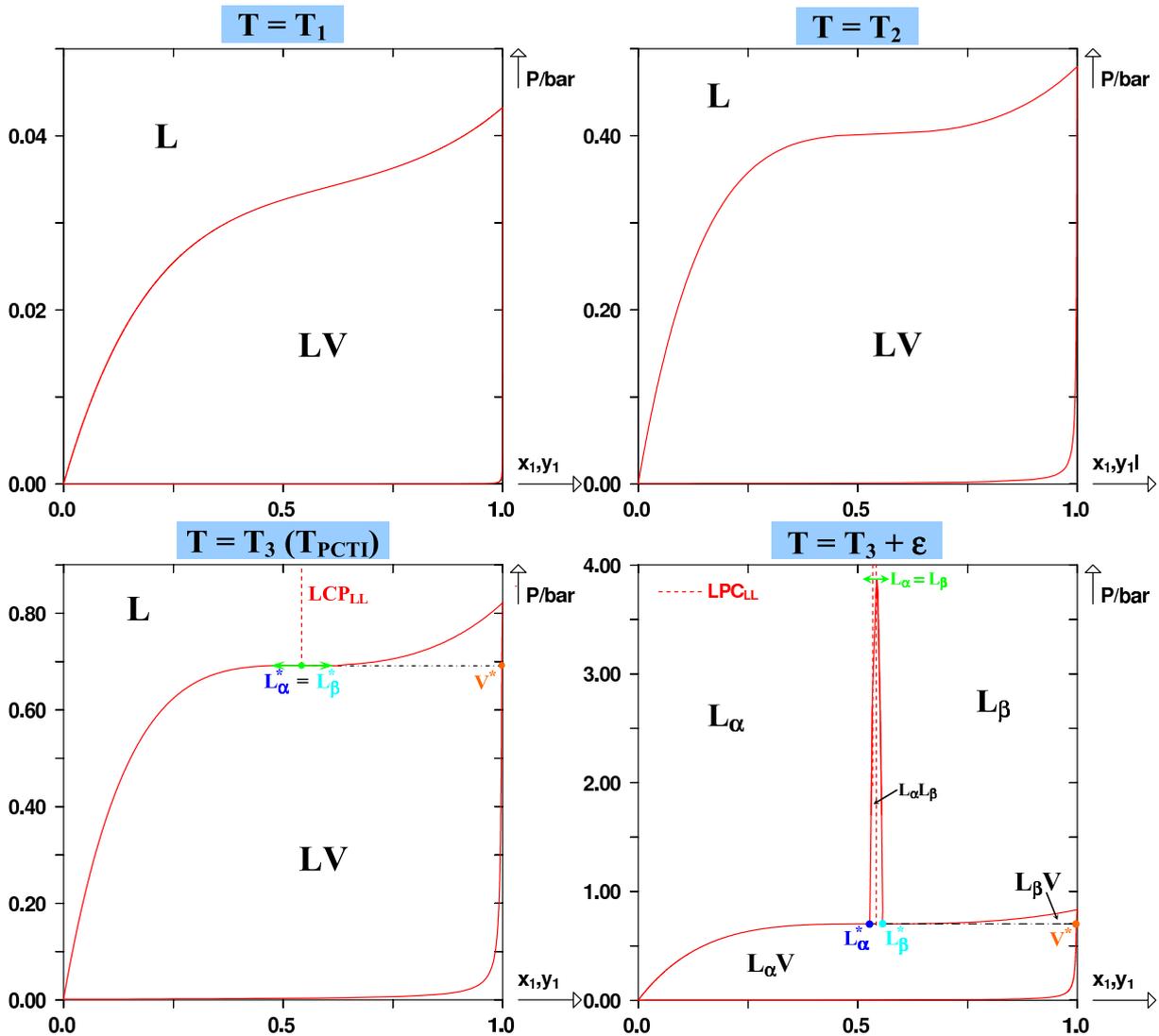


FIGURE I.123 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_1 , T_2 , T_3 et $T_3 + \epsilon$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

A la température T_4 comprise entre celle du $PCTI$ et celle du $PCTS$, on observe un domaine liquide-liquide notablement plus grand qu'à la température $T_3 + \epsilon$ (voir figure I.124). En effet, dans les diagrammes de type VI, le domaine liquide-liquide naît sur le $PCTI$, voit sa taille augmenter progressivement atteint une taille maximum puis diminue et vient mourir sur le $PCTS$ (voir figure I.125).

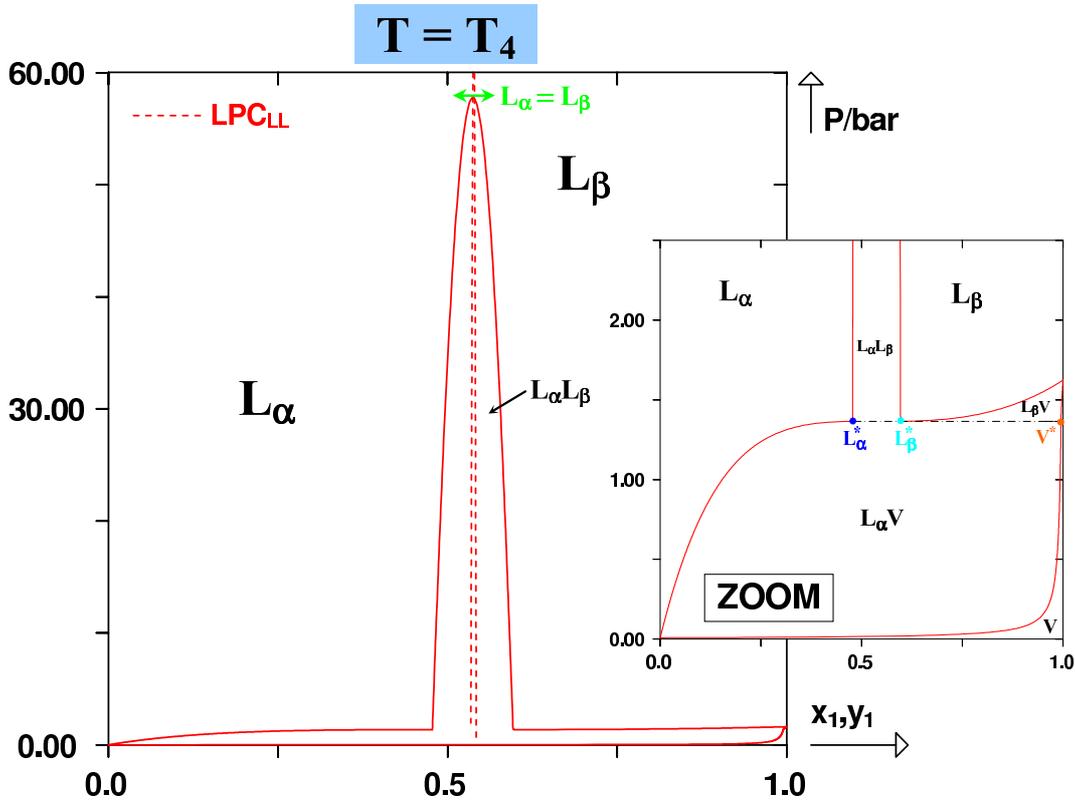


FIGURE I.124 – Diagrammes de phases isothermes à la température T_4 telle que $T_{PCTI} < T_4 < T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

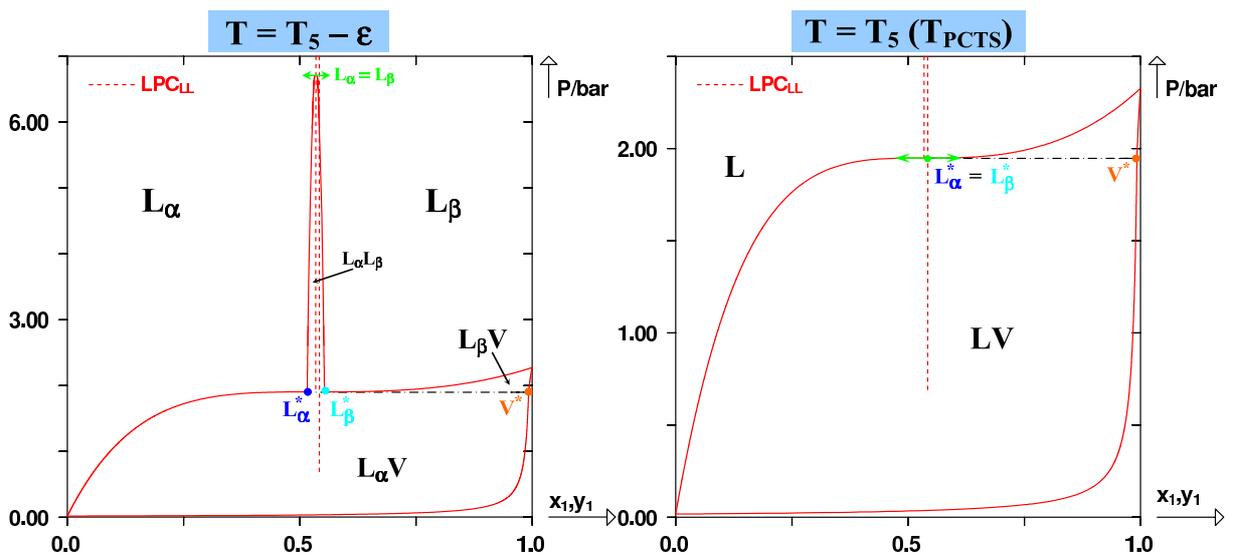


FIGURE I.125 – Diagrammes de phases isothermes aux températures $T_5 - \epsilon$ et $T_5 = T_{PCTS}$ dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

Enfin, aux températures supérieures, on retrouve un comportement de type I. On notera toutefois que les courbes de bulle conservent un point d'inflexion pendant quelques kelvins au delà du *PCTS*.

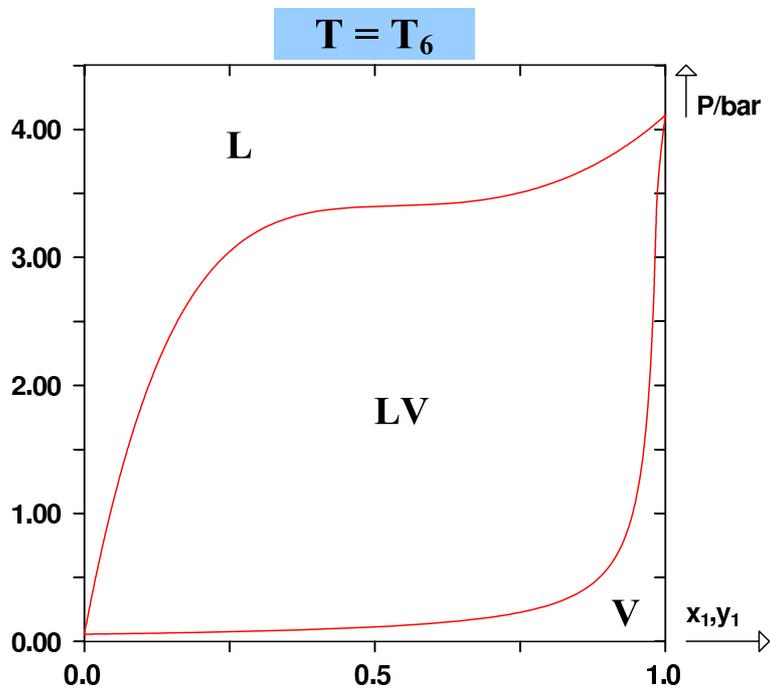


FIGURE I.126 – Diagramme de phases isotherme à la température T_6 dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

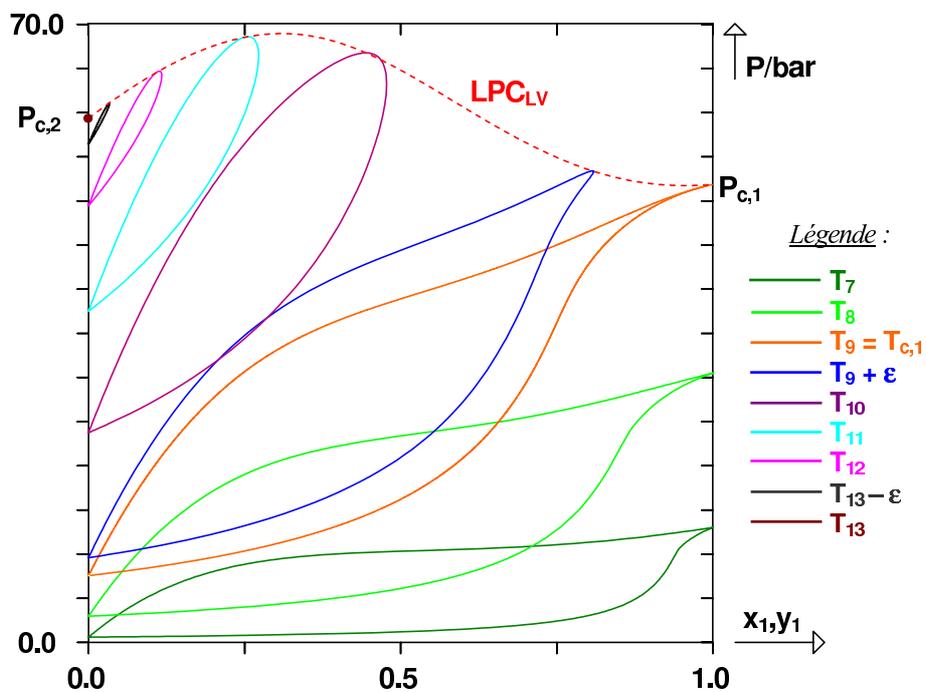


FIGURE I.127 – Diagrammes de phases isothermes aux températures T_7 à T_{13} dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

On s'intéresse à présent aux coupes isobares sur les diagrammes de type VI :

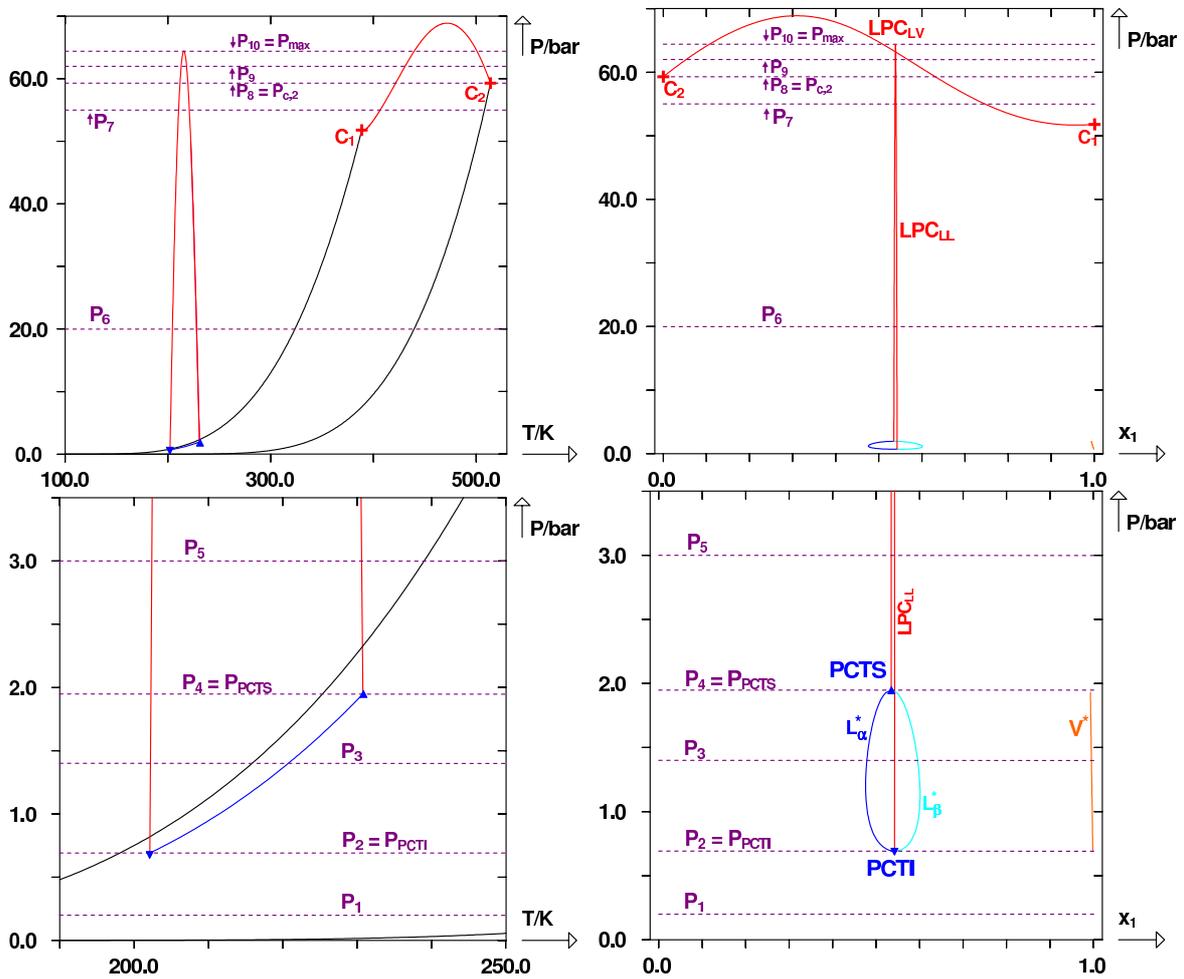


FIGURE I.128 – D.E.P.G. de type VI : représentation de coupes isobares.

Les figures I.129 et I.130 ci-après présentent les diagrammes isobares correspondant aux coupes de la figure I.128. Entre les pressions $P_2 = P_{PCTI}$ et $P_4 = P_{PCTS}$, les diagrammes de phases isobares possèdent une ligne triphasique. Un domaine liquide-liquide naît à la pression P_2 et grandit aux pressions supérieures. Lorsque la pression P_4 est atteinte, ce domaine est attaché pour la dernière fois au fuseau liquide-vapeur. Le point d'attache est le $PCTS$ ($L_\alpha^* = L_\beta^*$). Par la suite, au fur et à mesure que la pression augmente et se rapproche de P_{max} , le domaine liquide-liquide diminue. Il est réduit à un seul point lorsque $P = P_{max}$. Ce point est appelé *point critique elliptique à maximum en pression*.

Il est intéressant de remarquer que concomitamment, les points critiques inférieur et supérieur du domaine liquide-vapeur des diagrammes isobares se rapprochent l'un de l'autre pour venir fusionner en un deuxième point critique elliptique à maximum en pression, situé à une pression supérieure à P_{max} .

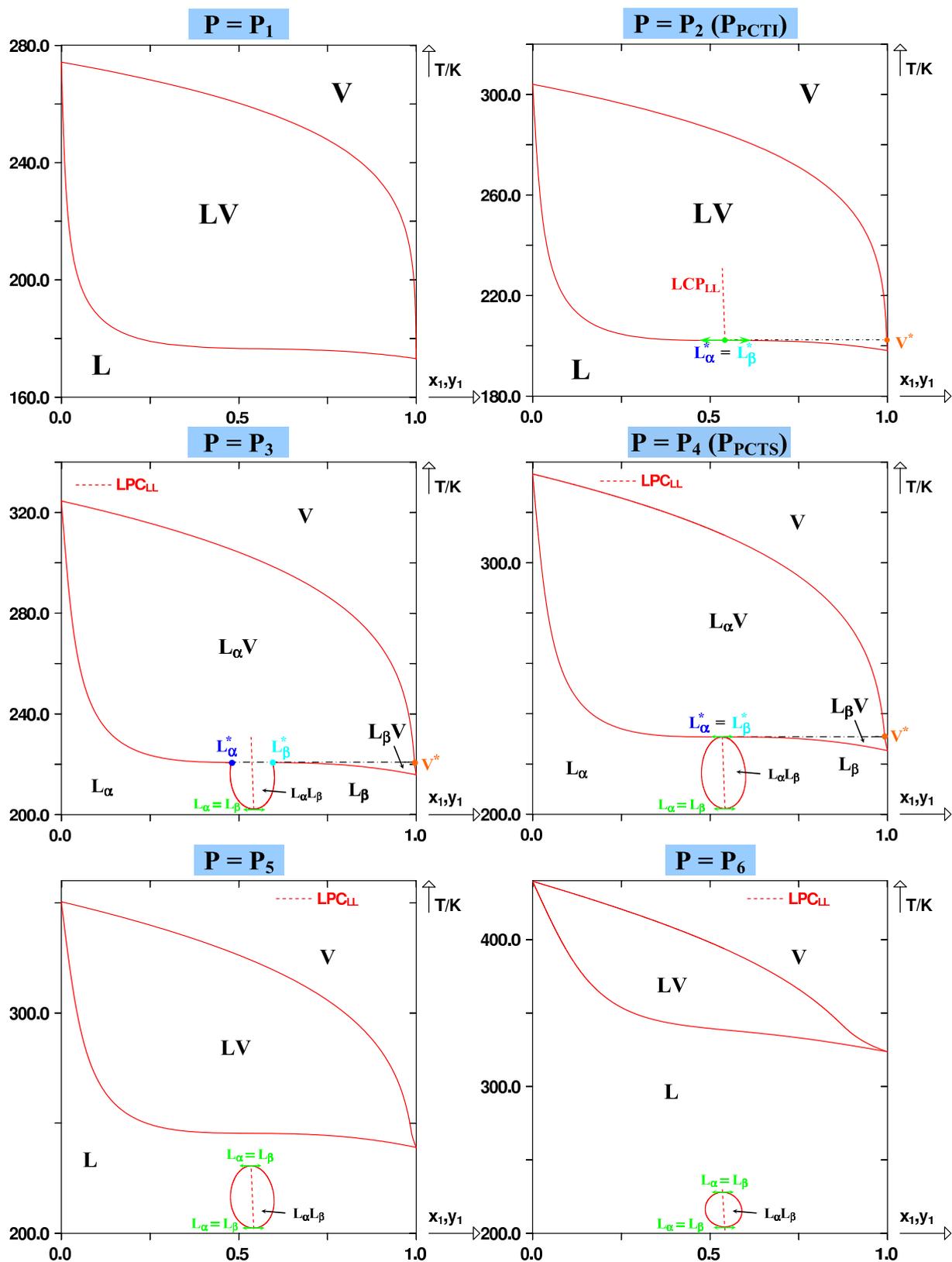


FIGURE I.129 – Diagrammes de phases isothermes aux pressions P_1 à P_6 dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

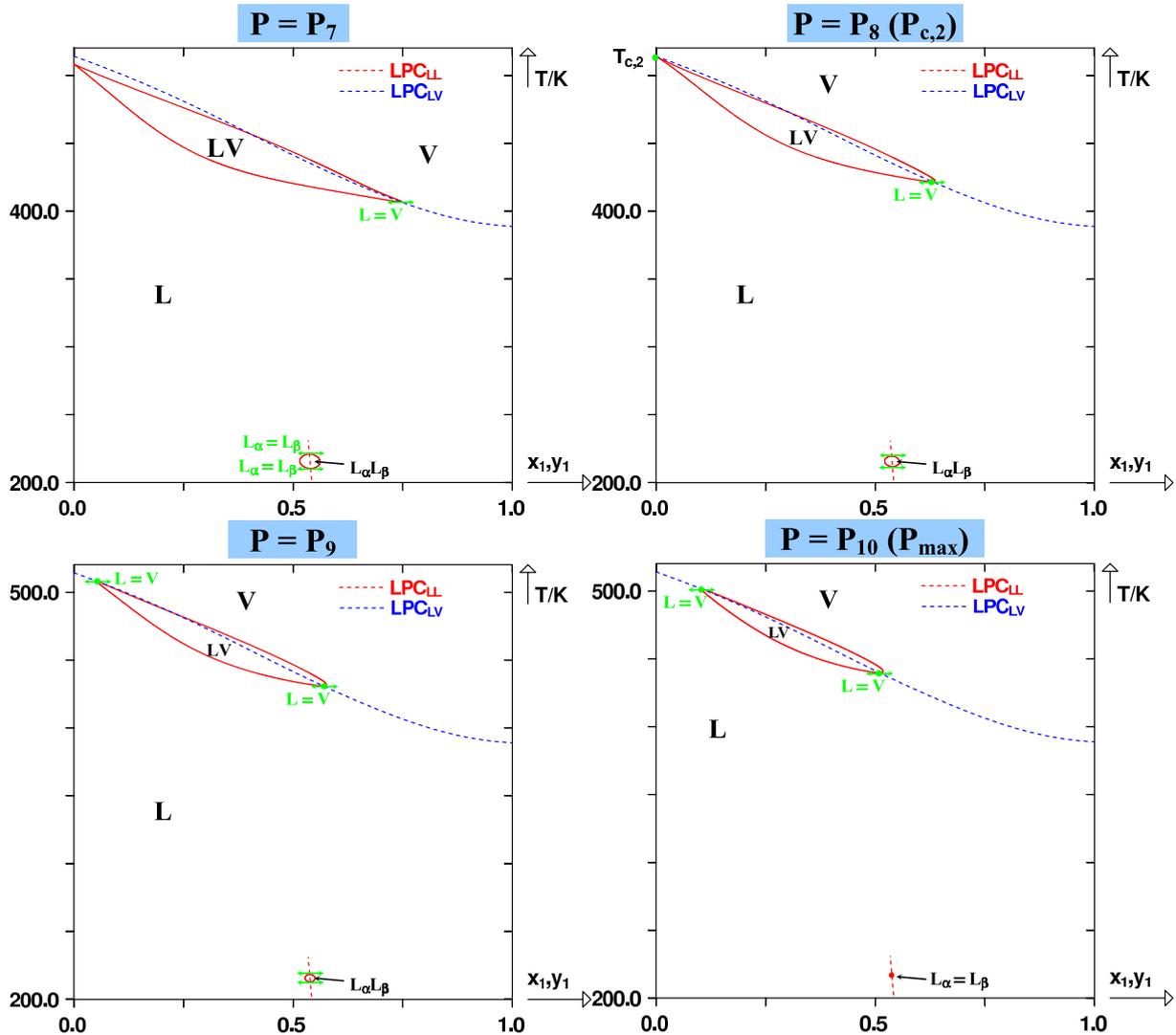


FIGURE I.130 – Diagrammes de phases isothermes aux pressions P_7 à P_{10} dans le cas d'un D.E.P.G. de type VI.

I.10 Phénomènes atypiques sur les D.E.P.G.

Les six types de comportement que l'on vient de présenter correspondent tous à des situations susceptibles d'être rencontrées expérimentalement. Toutefois, lorsqu'on utilise un modèle thermodynamique prédictif pour représenter le comportement d'un système binaire, il est possible d'observer des types de comportement qui, bien que physiquement possibles, n'ont jamais été observés expérimentalement.

Les cas qui sont représentés par la suite ont été calculés en utilisant le modèle prédictif PPR78. Il n'existe pour la plupart, pas d'équivalent dans la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT.

I.10.1 Points de BANCROFT de second type

Les points de BANCROFT ont été définis précédemment comme l'intersection des deux courbes de pression de vapeur saturante. La règle dite de BANCROFT stipule que dans ce cas, à la

température de BANCROFT existe nécessairement un azéotrope homogène (positif ou négatif) ou hétérogène sur le diagramme isotherme. Il en va de même pour un diagramme isobare à la pression de BANCROFT. Ces points ont été nommés B jusqu'à présent.

Une règle tout à fait similaire pourrait être énoncée en considérant, non plus l'intersection entre deux courbes de pression de vapeur saturante, mais l'intersection entre une courbe de vapeur saturante et une ligne triphasique. On nomme ce point *point de Bancroft de second type* par la suite. On le note B' . Il est représenté sur le diagramme ci-après :

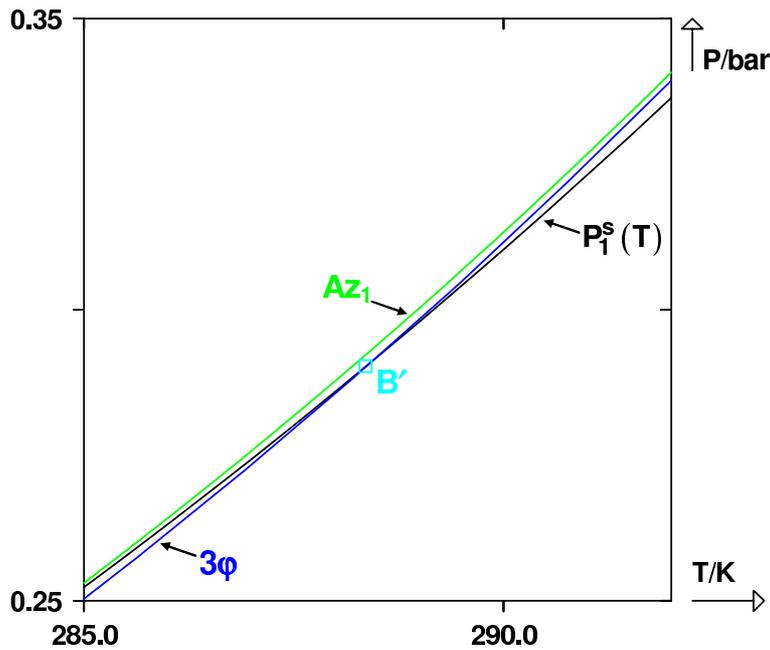


FIGURE I.131 – Point de BANCROFT de second type (B').

A la température $T_{B'}$, la pression triphasique P^* est égale à la pression de vapeur saturante de l'un des deux constituants purs. La seule configuration permettant d'observer cette situation est la pression d'un extremum sur les courbes de bulle et de rosée. Il y a donc nécessairement présence d'un azéotrope homogène sur le diagramme isotherme. Ceci peut être vu comme le prolongement de la règle de BANCROFT.

I.10.2 Interaction entre lieu des azéotropes et domaine triphasique dans les diagrammes de type II

Tout d'abord, on notera que pour discuter ce point, on utilisera préférentiellement le plan (T, x_1) plutôt que le plan (P, T) car les phénomènes y sont beaucoup plus visibles (pour cette raison, les 3 diagrammes dans le plan (P, T) présentés par la suite ne sont pas calculés afin que les phénomènes y soient visibles).

Lorsque la présence d'un azéotrope sur les diagrammes de type II a été évoquée au paragraphe I.5.5, plusieurs configurations ont été présentées sans qu'aucun lien ne soit fait entre elles. Ces configurations sont en réalité assez proches les unes des autres et peuvent être comprises en comparant simplement les positions relatives du lieu des azéotropes et du domaine triphasique. Pour commencer, on présente un diagramme de type II dans lequel le lieu des azéotropes n'interfère pas avec le domaine triphasique. Dans ce cas, la ligne azéotropique est en tout point séparée du domaine triphasique comme l'illustre la figure I.132. Ce système binaire ne possède que des azéotropes homogènes.

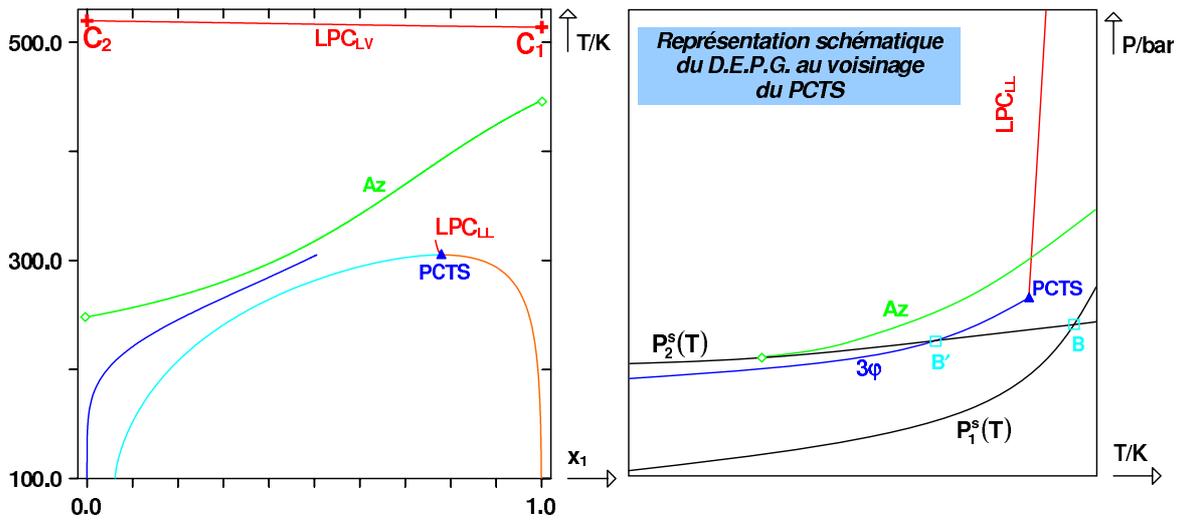


FIGURE I.132 – D.E.P.G. de type II avec ligne azéotrope séparée du domaine triphasique. A gauche, diagramme calculé dans le plan (T, x_1) . A droite, diagramme schématisé dans le plan (P, T) . B , point de BANCROFT. B' , point de BANCROFT de second type. Az , ligne azéotrope. LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. 3ϕ , ligne triphasique. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur saturante du constituant i .

Lorsqu'un système binaire de type II possède des hétéroazéotropes, cela signifie que la ligne azéotrope est venue percuter le domaine triphasique, au niveau d'un biazéotrope. Un cas limite peut alors être envisagé : celui où, dans le plan (T, x_1) la ligne azéotrope et le domaine triphasique possèderaient un unique point de contact à tangentes communes. C'est ce qu'illustre la figure I.133.

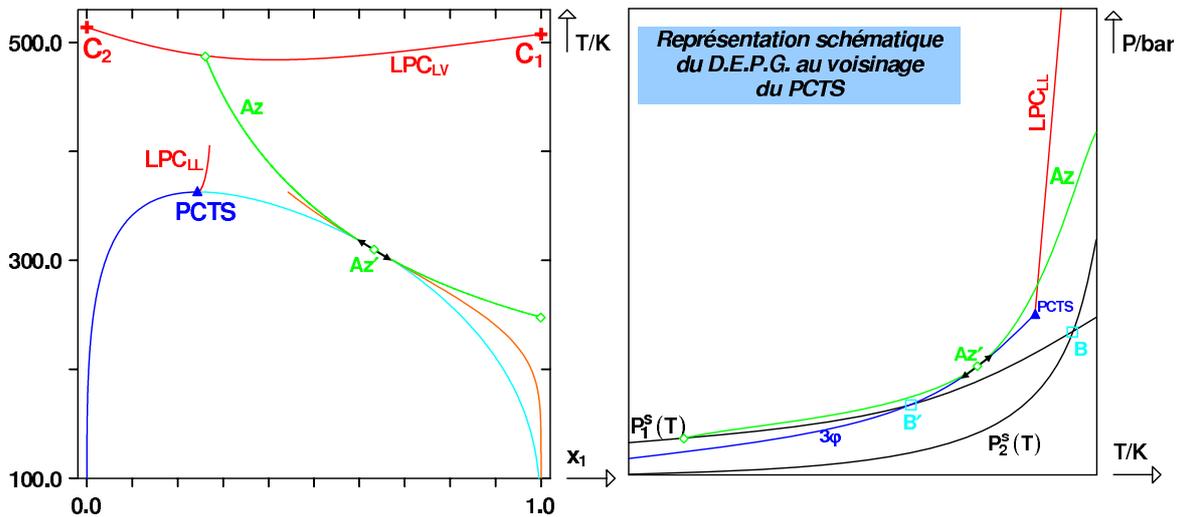


FIGURE I.133 – D.E.P.G. de type II avec tangence commune entre la ligne azéotrope et la ligne triphasique. A gauche, diagramme calculé dans le plan (T, x_1) . A droite, diagramme schématisé dans le plan (P, T) . B , point de BANCROFT. B' , point de BANCROFT de second type. Az , ligne azéotrope. Az' , biazéotrope. LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. 3ϕ , ligne triphasique. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur saturante du constituant i .

Ce point de tangence définit un biazéotrope, c'est-à-dire un azéotrope à la fois homogène et hétérogène. C'est l'unique hétéroazéotrope observable sur ce type de systèmes.

Enfin, on peut également imaginer le cas d'une ligne azéotrope venant intercepter le domaine triphasique en deux points distincts Az' et Az'' . Dans ce cas, il existe en réalité deux lignes azéotropiques sur le diagramme réel. C'est ce qu'illustre la figure I.134 ci-après.

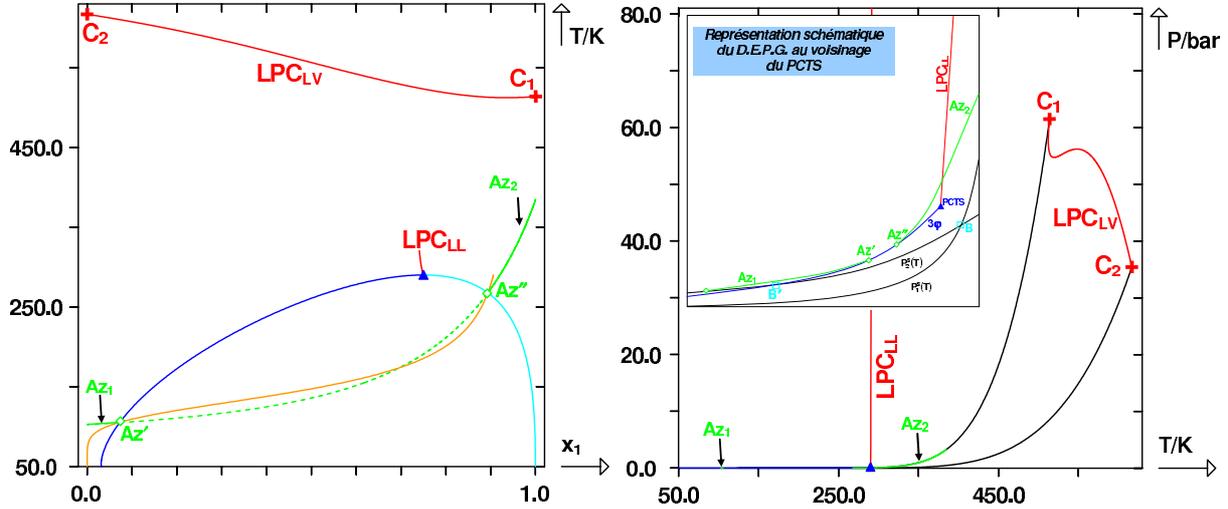


FIGURE I.134 – D.E.P.G. de type II avec ligne azéotrope interceptant le domaine triphasique en deux points. Az' et Az'' : biazéotropes. Az_i : lignes azéotropiques. A gauche, diagramme calculé dans le plan (T, x_1) . A droite, diagramme calculé dans le plan (P, T) et zoom schématique au voisinage du $PCTS$. B , point de BANCROFT. B' , point de BANCROFT de second type. LPC_{LL} , lieu des points critiques liquide-liquide. 3φ , ligne triphasique. $P_i^s(T)$, courbe de pression de vapeur saturante du constituant i . Ligne pointillée : azéotropes non stables.

La ligne azéotrope se décompose alors en trois parties : les deux lieux des azéotropes homogènes stables Az_1 et Az_2 et le troisième est le lieu des azéotropes homogènes non stables, représenté en pointillés sur la figure précédente et situé à l'intérieur du domaine triphasique.

I.10.3 Points tricritiques

Les points tricritiques n'apparaissent que très rarement sur les diagrammes de phases binaires. Un simple point critique correspond à la fusion de deux phases. Un point tricritique correspond quant à lui à la fusion de trois phases : $L_\alpha^* = L_\beta^* = V^*$. Au niveau d'un point tricritique (noté $P3C$) on vérifie alors :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_1^4}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^5 g}{\partial x_1^5}\right)_{T,P} = 0 \quad (I.6)$$

Un point tricritique peut par exemple survenir lorsqu'un $PCTS_{LV}$ et un $PCTI_{LL}$ fusionnent, i.e. au niveau de la transition entre les diagrammes de types V et I (ce que nous détaillerons par la suite), ou entre les diagrammes de type II et IV.

On peut également l'observer au niveau de la rencontre de deux lieux des points critiques comme l'illustre la figure I.135 ci-après.

Sur la figure I.136, on peut constater que le point tricritique se situe à l'intersection du point critique terminal supérieur de la ligne critique LPC_2 et du lieu des points critiques LPC_1 . Au niveau du point tricritique, les courbes LPC_1 et LPC_2 possèdent des tangentes horizontales dans le plan (T, x_1) . De même, les lignes triphasiques qui viennent toutes les trois fusionner en $P3C$, possèdent en ce point une tangente horizontale.

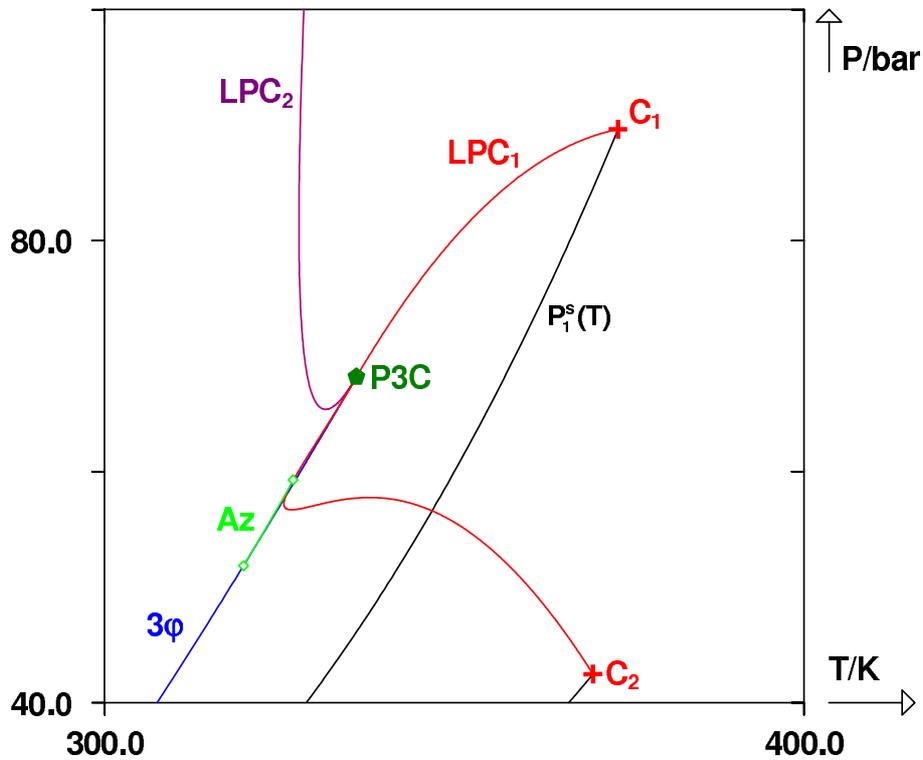


FIGURE I.135 – Plan (P, T) d'un D.E.P.G. de type II possédant un point tricritique ($P3C$). $P_1^s(T)$, courbe de pression de vapeur saturante du constituant 1. C_i , points critiques des corps purs i . Az , ligne azéotropique. LPC_i , lieux des points critiques. 3φ , ligne triphasique.

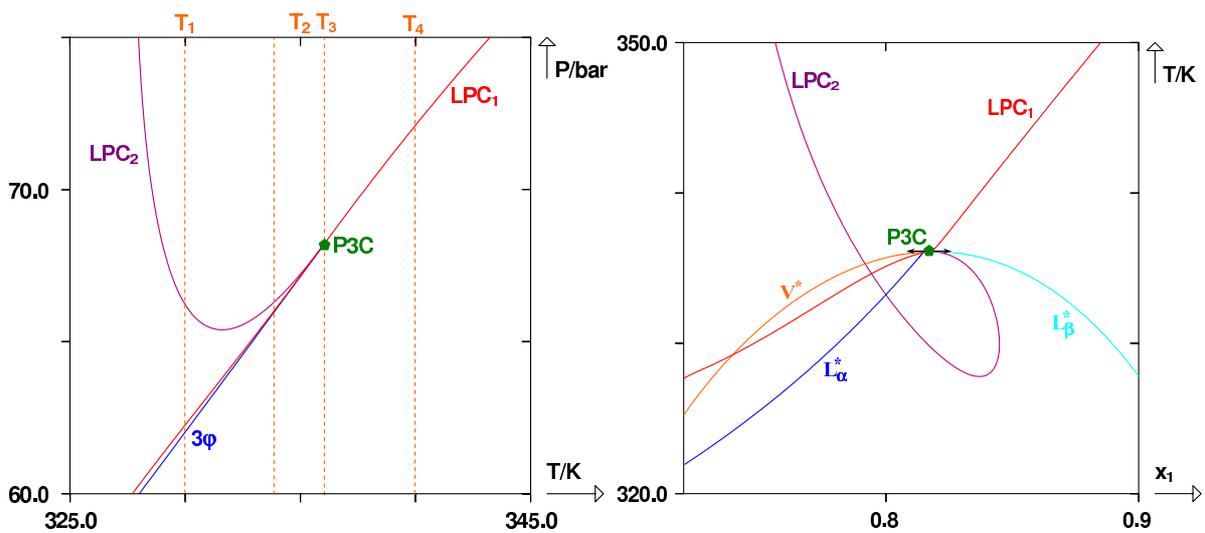


FIGURE I.136 – Agrandissement du D.E.P.G. de la figure I.135 au voisinage du point tricritique. Représentation dans le plan (P, T) à gauche et dans le plan (T, x_1) à droite.

Dans un diagramme de phases isotherme ou isobare, au voisinage d'un point tricritique les courbes de bulle et de rosée sont extrêmement plates. Ceci peut être observé sur les diagrammes de phases de la figure I.137 qui correspondent aux coupes isothermes du D.E.P.G. dans le plan (P, T) de la figure I.136.

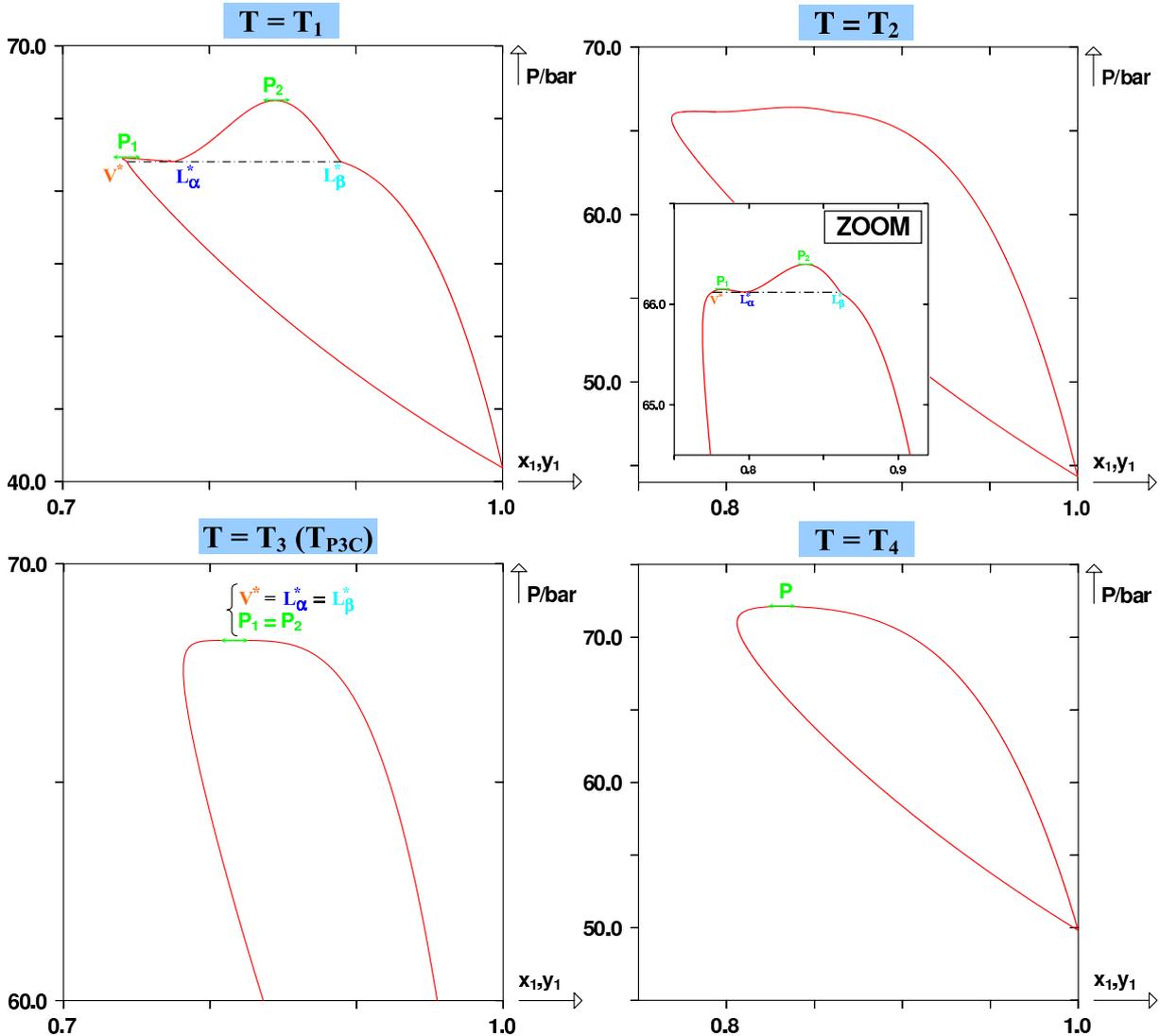


FIGURE I.137 – Point tricritique ($P3C$) issu de la rencontre des lieux des points critiques LPC_1 et LPC_2 . P_1 , point critique de LPC_1 et P_2 , point critique de LPC_2 . Coupes isothermes au voisinage de $P3C$.

Remarque :

La variance d'un point critique terminal est nulle : c'est un point critique auquel on impose de se trouver en équilibre avec une troisième phase.

Un point tricritique est un point critique terminal auquel on impose en plus d'être en équilibre avec une phase critique.

Dans le cas d'un système binaire ($n = 2$), une solution tricritique est monophasique ($\pi = 1$). Les variables intensives des phases sont soumises à $r = 4$ relations supplémentaires [voir équation (I.6)]. La variance d'un tel système est donc : $\nu = -1$! Le problème est donc surdimensionné : il y a plus d'équations que de variables. L'observation d'un point tricritique sur un système binaire relève donc presque du hasard.

I.10.4 Nomenclature exhaustive des D.E.P.G.

En 1998, BOLZ, DEITERS, PETERS et DE LOOS proposent une nouvelle nomenclature pour les D.E.P.G. [7]. Cette nomenclature plus complexe que celle de VAN KONYNENBURG et SCOTT présente néanmoins l'avantage de pouvoir décrire n'importe quel comportement et de ne pas se limiter aux six types décrits précédemment.

Voici succinctement quelques règles proposées par les auteurs :

- On se place dans le plan (P, T) .
- On commence toujours par nommer la ligne critique attachée au point critique du corps pur donc la température critique est la plus grande.
- Lorsque des lignes critiques sont attachées entre elles par des lignes triphasiques, on les représente par un chiffre i égal au nombre de lignes critiques mises en jeu dans la séquence. Si la ligne n'est attachée à aucune ligne triphasique, on lui attribue le chiffre $i = 1$.
- Les séquences de lignes critiques sont représentées par la notation i^X où X qualifie le comportement de la séquence de lignes critiques.
- $X = C$ si le lieu des points critiques part vers les pressions infinies ; $X = P$ si le LPC est attaché au point critique du second constituant. $X = Z$ si le LPC se termine sur un *PCTS* auquel est connectée une ligne triphasique qui débute à basse température.
- Enfin, pour décrire les lignes critiques non attachées aux points critiques des corps purs, on utilise la notation $i^X j$ où j qualifie la nature des lignes critiques non connectées aux points critiques des corps purs.
- $j = l$ pour les LPC issus des pressions infinies et connectés à un PCT ; $j = n$ pour les LPC limités par deux PCT ; $j = u$ pour les LPC partant des pressions infinies, passant par un minimum et repartant vers les pressions infinies.
- On peut rajouter la lettre *A* au nom du type pour décrire les systèmes azéotropiques.

On peut ainsi dresser une équivalence entre cette classification et celle de VAN KONYNENBURG et SCOTT :

VAN KONYNENBURG et SCOTT	BOLZ et al.
Type I	1^P
Type II	$1^P l$
Type III	$1^C 1^Z$
Type IV	$2^P l$
Type V	2^P
Type VI	$1^P n l$

TABLE I.3 – Equivalence entre la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT et celle de BOLZ et al.

Parmi les D.E.P.G. n'appartenant pas à la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT qui ont été rencontrés au cours de la mise au point du modèle PPR78, on peut citer le type $2^P n u$ qui est un cas hybride entre les types V et VI (voir figure I.138).

Le type $1^C 2^C$, parfois appelé type VIII est un cousin du type III (voir figure I.139).

Sur le type $1^P u$ représenté sur la figure I.141, la ligne azéotropique présente la (rare) caractéristique de naître et de mourir sur la même courbe de pression de vapeur saturante.

Enfin, on peut citer également le type $1^P l l$, voisin du type II, qui possède un *PCTI*. On retrouve sur la figure I.142 deux lignes azéotropiques interceptant le domaine triphasique.

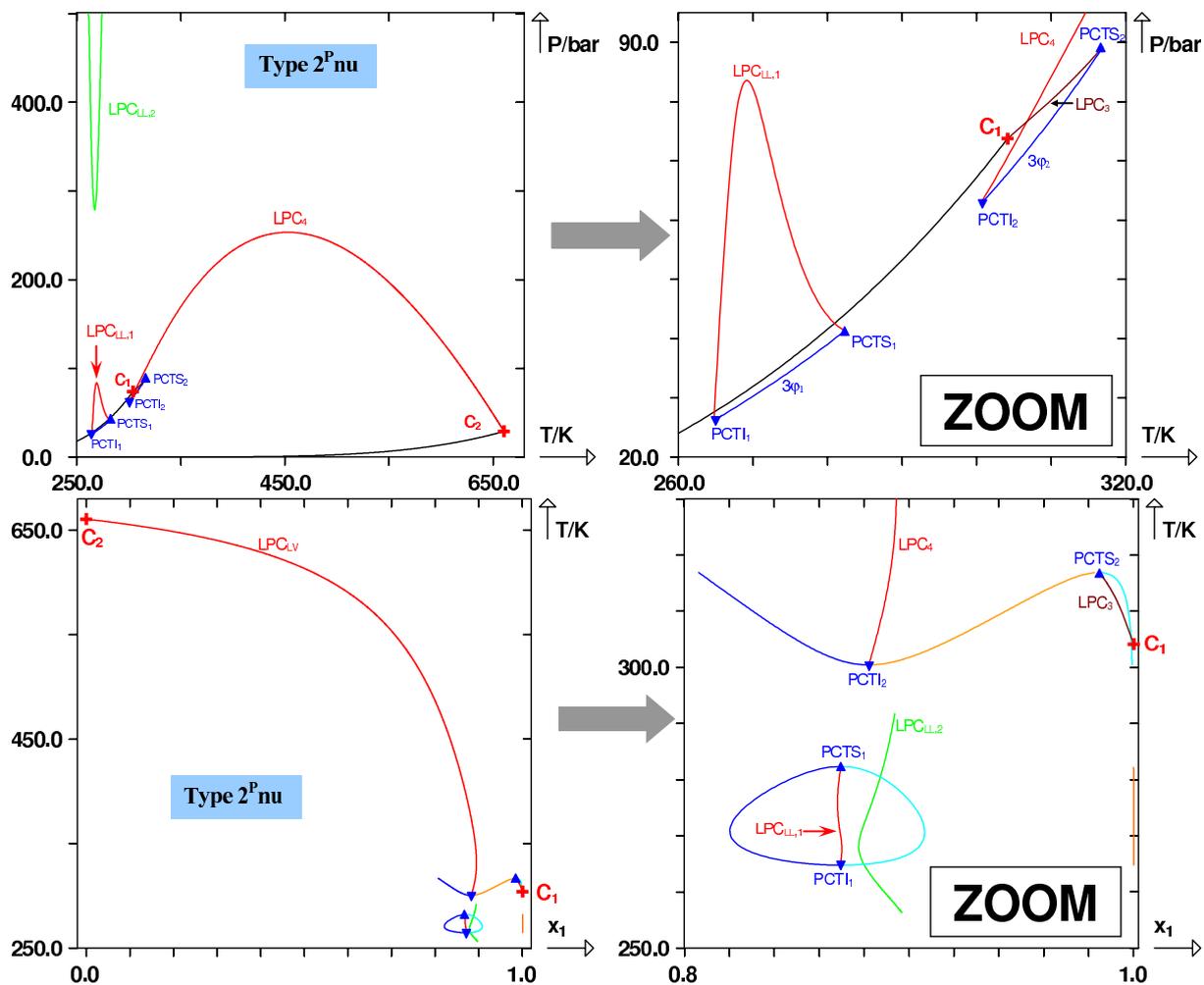


FIGURE I.138 – D.E.P.G. de type $2^P nu$.

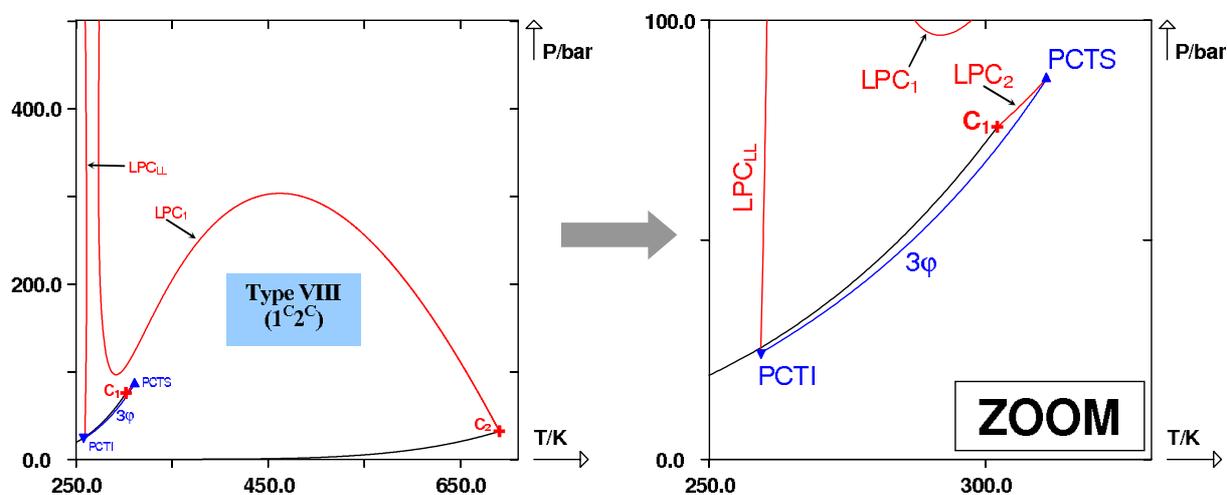


FIGURE I.139 – D.E.P.G. dans le plan (P, T) de type $1^C 2^C$.

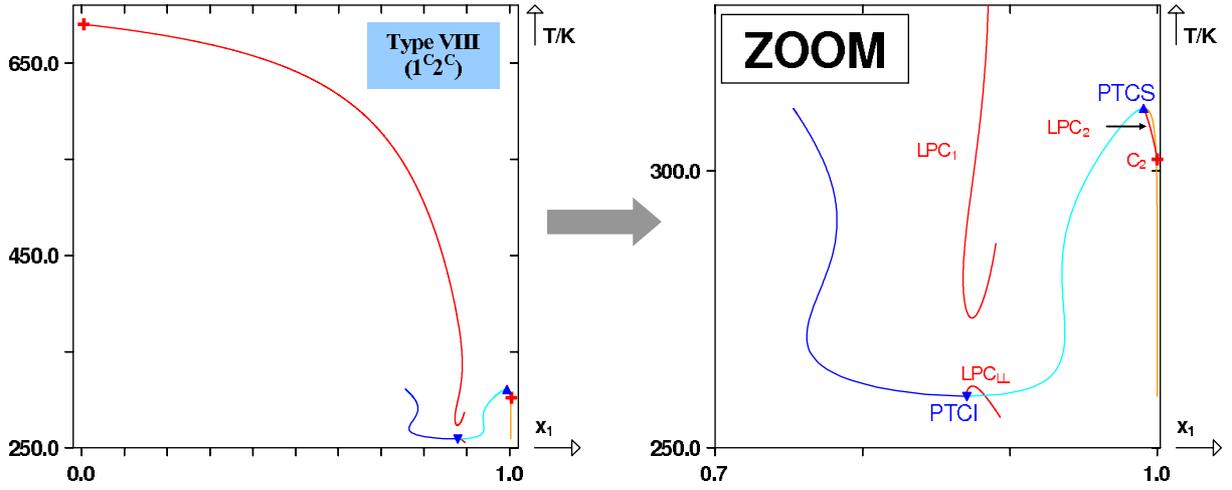


FIGURE I.140 – D.E.P.G. dans le plan (T, x_1) de type 1^C2C .

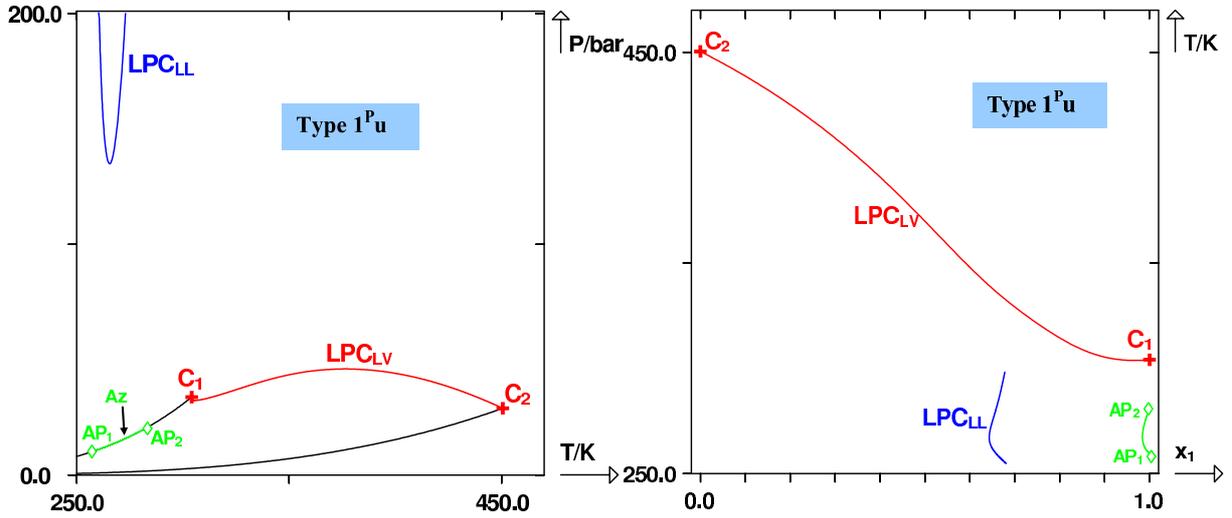


FIGURE I.141 – D.E.P.G. de type 1^Pu .

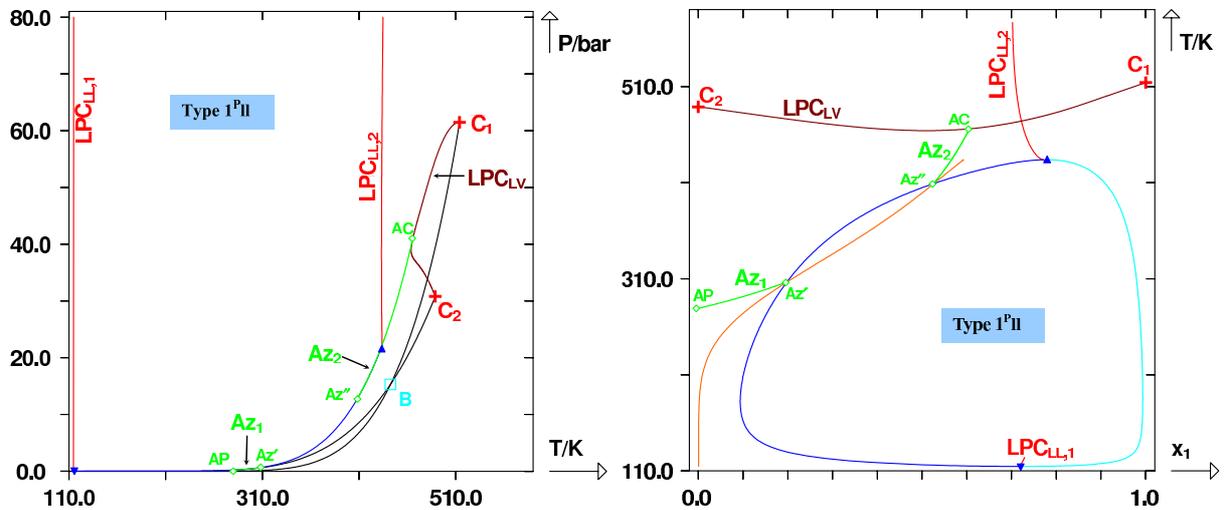


FIGURE I.142 – D.E.P.G. de type 1^Pll .

I.11 Transitions de types

Lorsqu'il écrivit sa thèse, VAN KONYNENBURG étudia l'influence des coefficients a_1 , a_2 et a_{12} de l'équation d'état de VAN DER WAALS sur le type de diagramme observé. En particulier, il introduisit les coefficients :

$$\zeta = \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} \quad \text{et} \quad \Lambda = \frac{a_1 - 2a_{12} + a_2}{a_1 + a_2} \quad (\text{I.7})$$

Ensuite, dans le plan (Λ, ζ) , il représenta les lieux des différents types de diagrammes. La figure ci-après est extraite de l'article [3] expliquant les résultats de la thèse de VAN KONYNENBURG. Ce type de représentation est appelé *diagramme de phases global*.

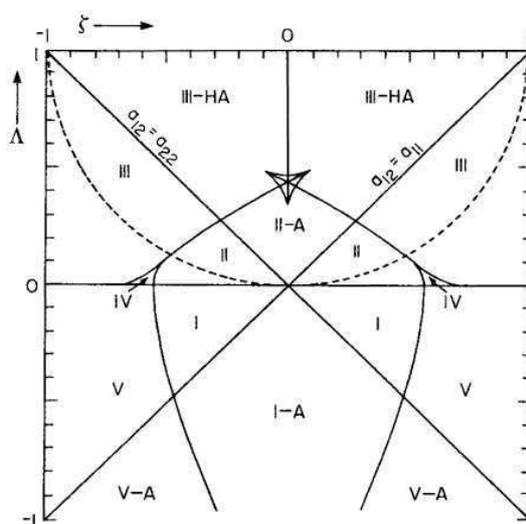


FIGURE I.143 – Diagramme de phases global [3]

Cette figure permet d'expliquer les **transitions de types**, c'est-à-dire qu'elle montre l'influence des paramètres de l'équation d'état sur le type de diagramme observé et explique comment passer d'un type à l'autre.

On se propose à présent d'illustrer les transitions de types à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON utilisant les règles de mélange de VAN DER WAALS. Pour observer les transitions, on jouera sur un seul paramètre : le coefficient d'interaction binaire k_{ij} , tous les autres paramètres étant maintenus constants.

Le binaire étudié est $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$.

Pour des valeurs de k_{ij} très négatives, le binaire possède un comportement de type V :

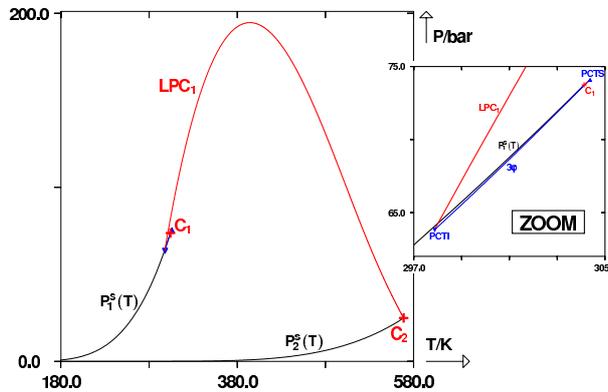


FIGURE I.144 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = -0,90$.

Plus le k_{ij} augmente, plus les PCT se rapprochent l'un de l'autre et plus la ligne triphasique s'amenuise.

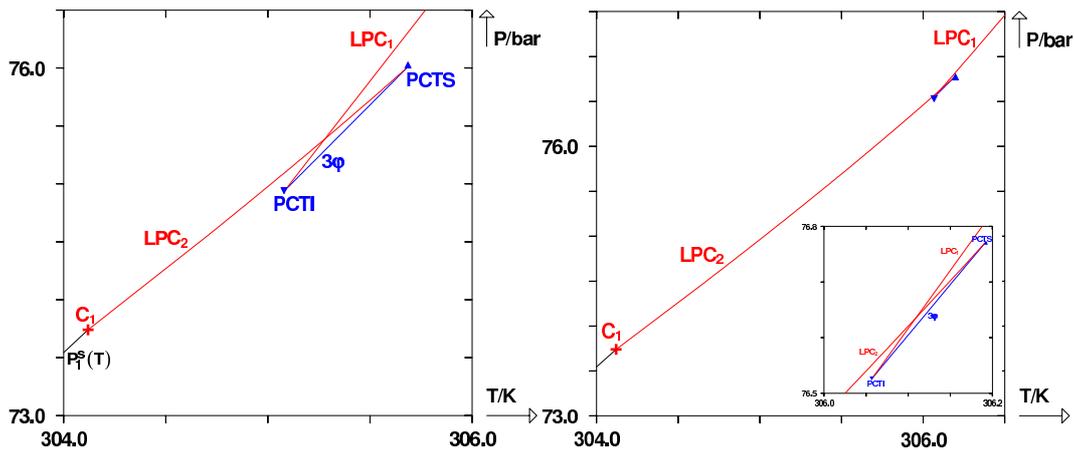


FIGURE I.145 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = -0,55$ (à gauche) et $k_{ij} = -0,50$ (à droite).

Lorsque $k_{ij} \simeq 0,488$, les deux points critiques terminaux $PCTI$ et $PCTS$ se sont rejoints et ont fusionné en un point tricritique $P3C$.

Comme nous l'illustrerons par la suite, au niveau du point tricritique, on observe un point d'inflexion à tangente horizontale dans le plan (T, x_1) .

Finalement, à ce stade, on peut donc affirmer que l'on observe des D.E.P.G. de type V lorsque $k_{ij} \leq 0,488$. Pour les k_{ij} juste supérieurs, des diagrammes de type I apparaissent :

La transition entre le type I et le type II s'effectue par l'apparition d'une ligne de points critiques liquide-liquide, issue des pressions infinies et se terminant sur un point critique terminal supérieur auquel est connectée une ligne triphasique. Ce phénomène se produit d'abord à température nulle puis se décale vers les températures supérieures lorsque le k_{ij} augmente.

Au fur et à mesure que le k_{ij} augmente, un point d'inflexion vient se dessiner sur le lieu des points critiques dans le plan (T, x_1) (voir figure I.149). Ce point d'inflexion augure la présence d'un futur point tricritique annonçant lui-même l'arrivée des diagrammes de type IV.

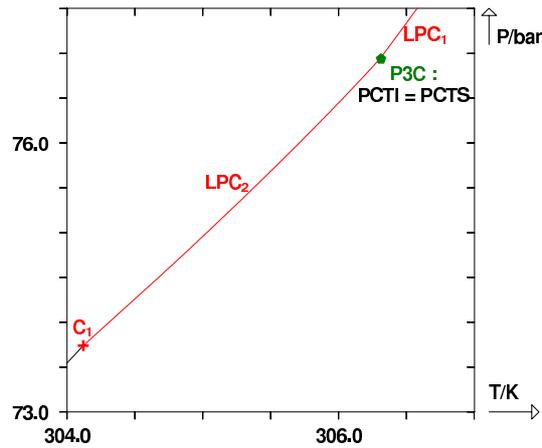


FIGURE I.146 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = -0,488$.

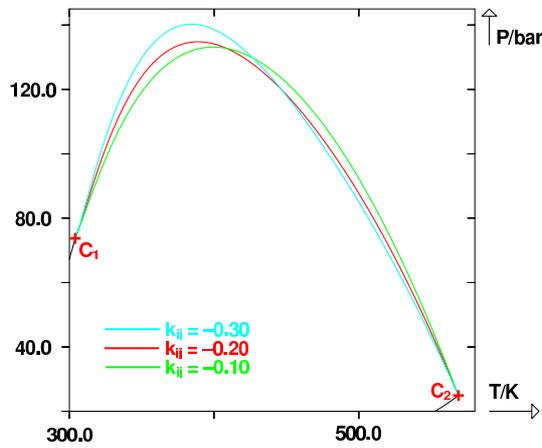


FIGURE I.147 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = -0,3$, $k_{ij} = -0,2$, $k_{ij} = -0,1$.

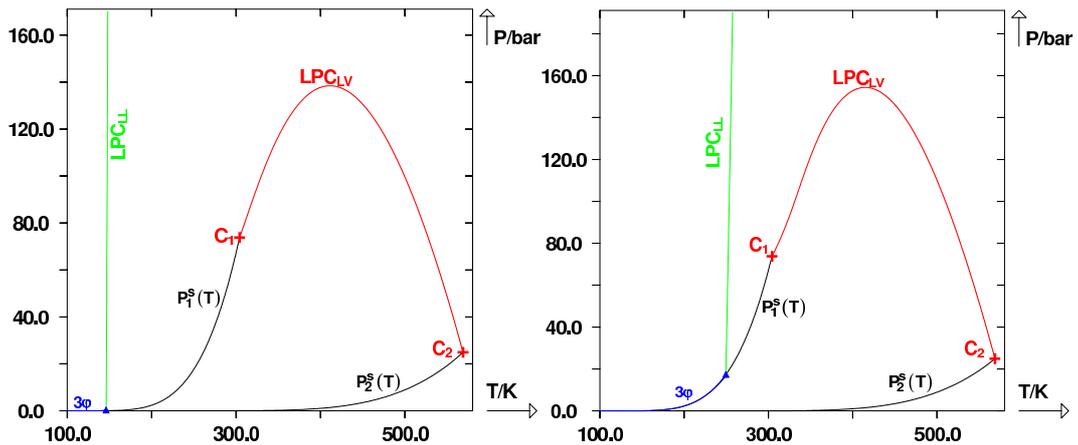


FIGURE I.148 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,0$ (à gauche) et $k_{ij} = 0,12$ (à droite).

Pour $k_{ij} \simeq 0,129$ un point tricritique se dessine sur le D.E.P.G. (voir figure I.150).

Pour tout k_{ij} légèrement supérieur, le D.E.P.G. est de type IV.

Les diagrammes de type IV que l'on observe dans ce cas méritent d'être étudiés avec attention. On peut en réalité distinguer deux catégories de type IV que nous noterons par la suite type IV₁

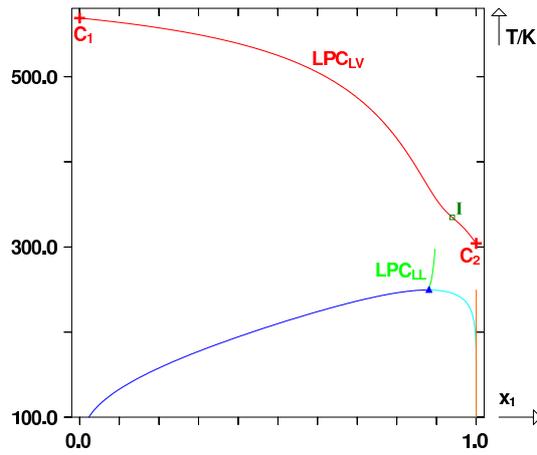


FIGURE I.149 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,12$.

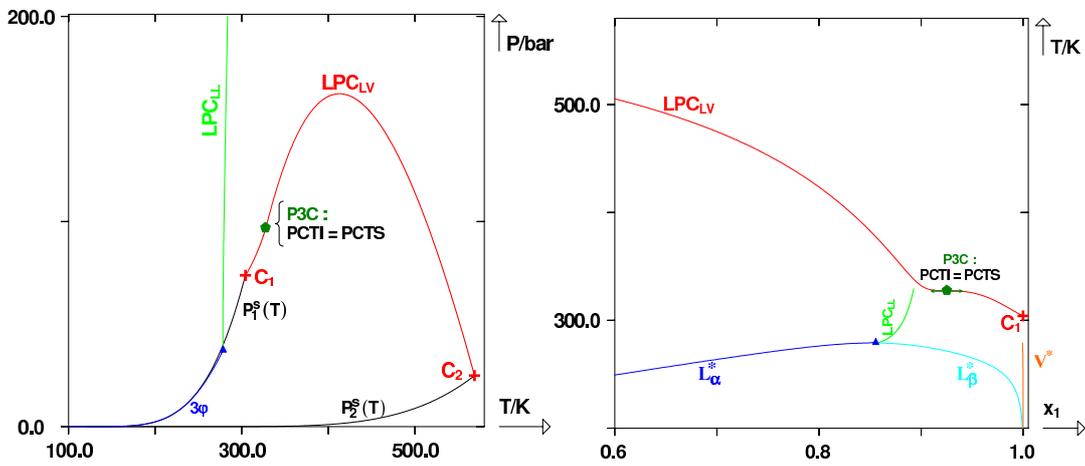


FIGURE I.150 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} \simeq 0,129$.

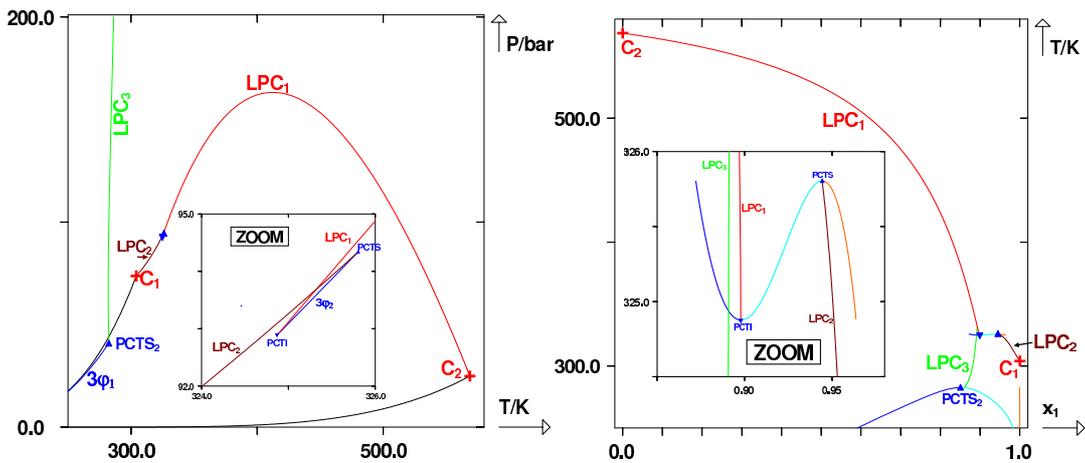


FIGURE I.151 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,1320$.

et type IV_2 . Le diagramme présenté sur la figure précédente est de type IV_1 . Pour bien définir ce sous-type, il est nécessaire de représenter les portions de lignes critiques non stables sur les D.E.P.G.

Sur la figure suivante, on présente donc les portions stables et non stables des lieux des points critiques dans les plans (P, T) et (T, x_1) .

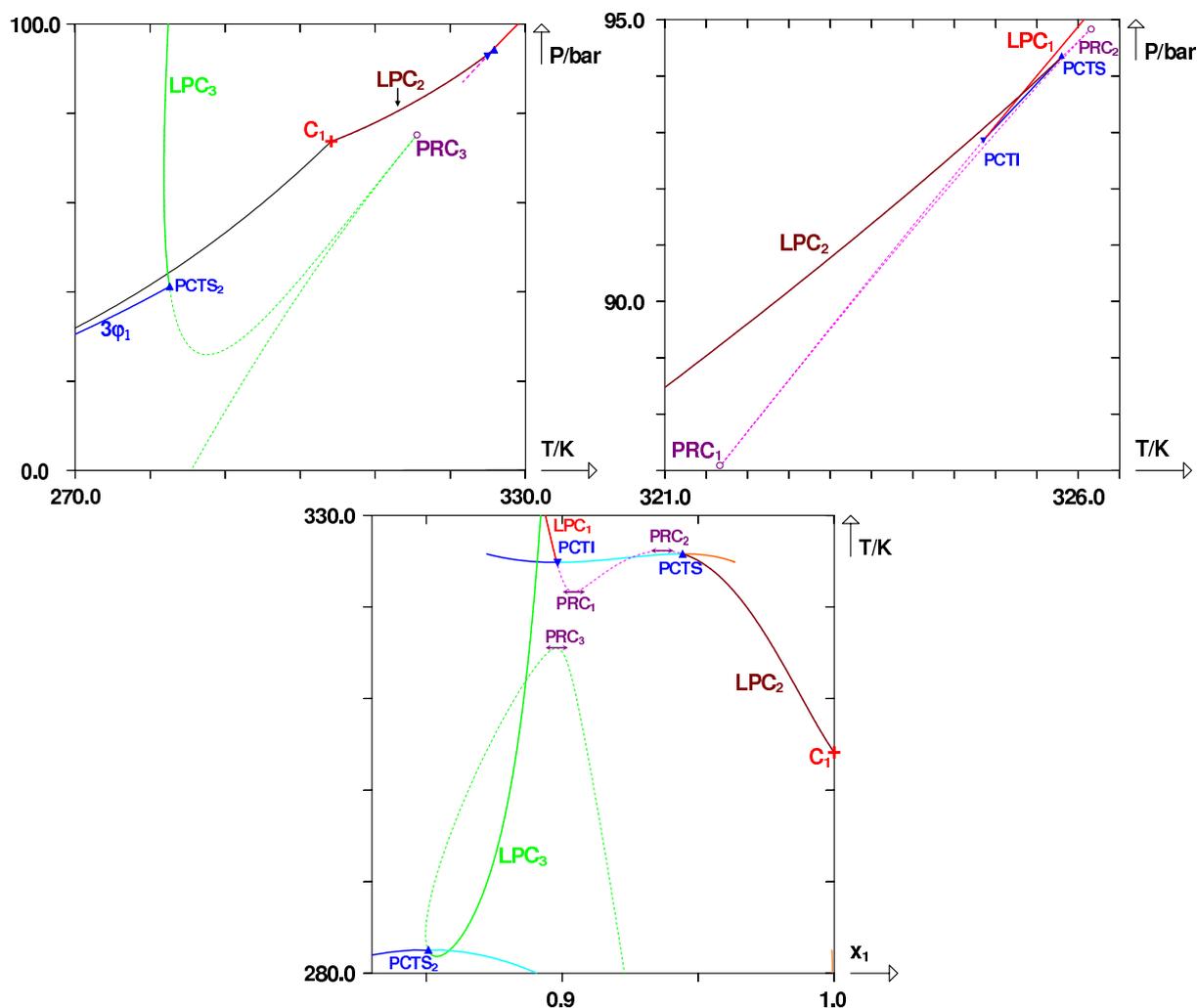


FIGURE I.152 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,1320$. Représentations des portions stables et non stables sur les lieux des points critiques. PRC , point de rebroussement critique.

Les lieux des points critiques LPC_1 et LPC_2 sont en réalité situés sur un seul et même lieu des points critiques. Ils sont simplement séparés par un lieu des points critiques non stable, non représenté habituellement. La partie non stable de ce LPC est représentée par des pointillés roses. Dans le plan (P, T) , sur le lieu des points critiques non stables liant LPC_1 et LPC_2 se trouvent deux points de rebroussement critiques notés PRC_1 et PRC_2 . Ils vérifient :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_1^4}\right)_{T,P} = 0 \quad (I.8)$$

Ces points marquent en réalité la limite de stabilité entre les parties métastable et instable du lieu des points critiques. On rappelle par ailleurs que les points $PCTI$ et $PCTS$ marquent eux la limite de stabilité entre les parties stable et métastable du lieu des points critiques.

Autrement dit, le lieu des points critiques compris entre $PCTI$ et PRC_1 est métastable, celui situé entre les points PRC_1 et PRC_2 est instable et celui situé entre PRC_2 et $PCTS$ est métastable. Ces trois portions définissent le lieu des points critiques non stables.

Dans le plan (T, x_1) , les points PRC_1 et PRC_2 ne sont pas des points de rebroussement mais

des extrema locaux sur le lieu des points critiques. Ils vérifient : $dT_c/dx_1 = 0$.

Enfin, la partie non stable du lieu des points critiques liquide-liquide LPC_3 est représentée en pointillés verts sur la figure I.152. Un point de rebroussement critique PRC_3 est présent sur ce lieu des points critiques. Ainsi, la partie reliant $PCTS_2$ à PRC_3 est métastable, celle reliant PRC_3 au point critique de pression nulle est instable.

Au fur et à mesure que le k_{ij} augmente, les points PRC_1 et PRC_3 se rapprochent l'un de l'autre. Ils fusionnent à $k_{ij} = 0,1322$ comme illustré sur la figure ci-après :

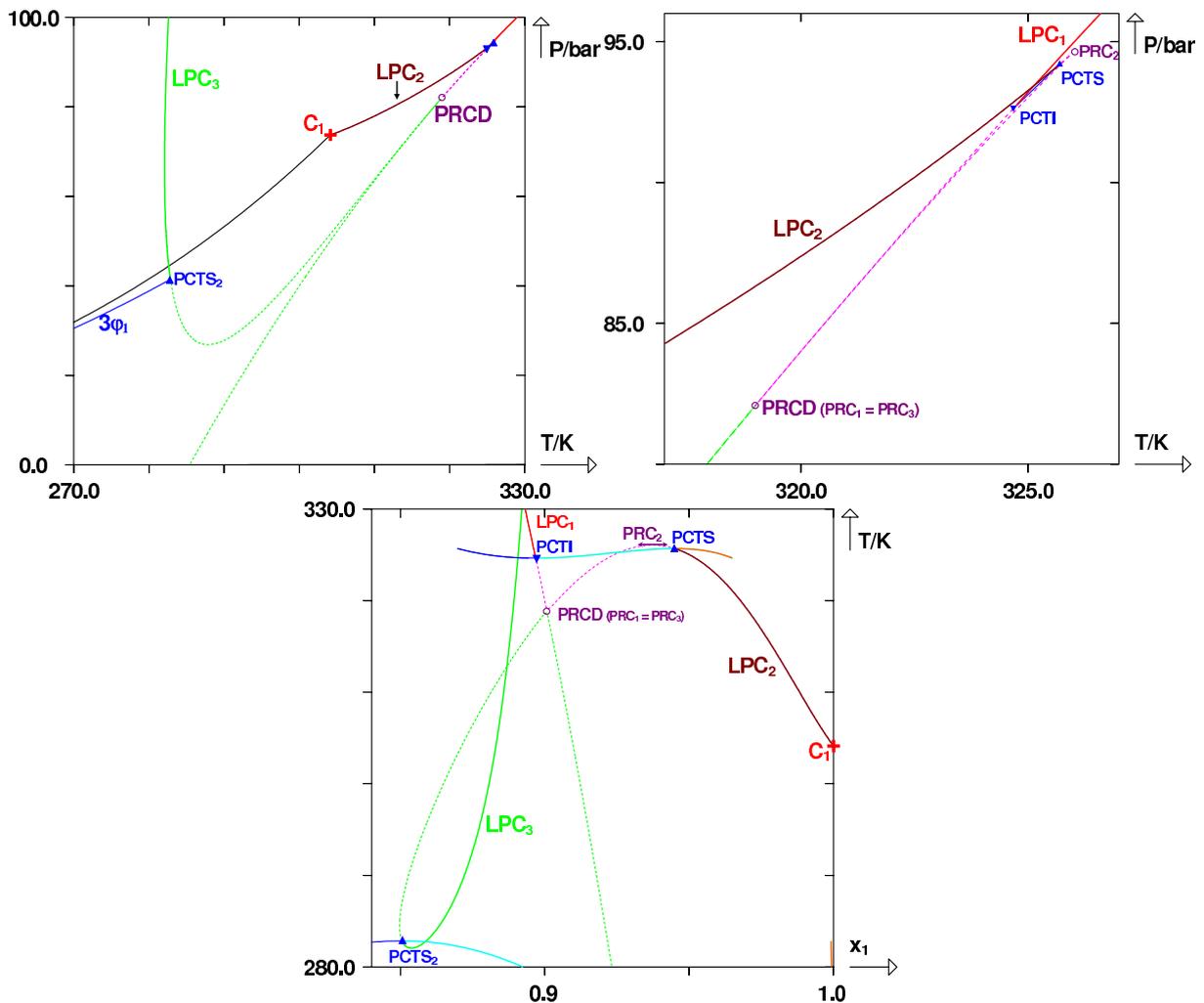


FIGURE I.153 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,1322$. Représentations des portions stables et non stables sur les lieux des points critiques. PRC , point de rebroussement critique. $PRCD$, point de rebroussement critique double.

Ce cas illustre la transition entre les diagrammes de type IV_1 et IV_2 . Le point de rebroussement critique issu de la fusion des points de rebroussement PRC_1 et PRC_3 est appelé *point de rebroussement critique double* ($PRCD$) [7].

Pour tout k_{ij} supérieur, la configuration des LPC est modifiée. La figure I.154 ci-après montre un diagramme de type IV_2 .

A présent, ce sont les lieux des points critiques LPC_1 et LPC_3 qui sont situés sur le même lieu des points critiques et séparés par des points critiques métastables. LPC_2 quant à lui possède une

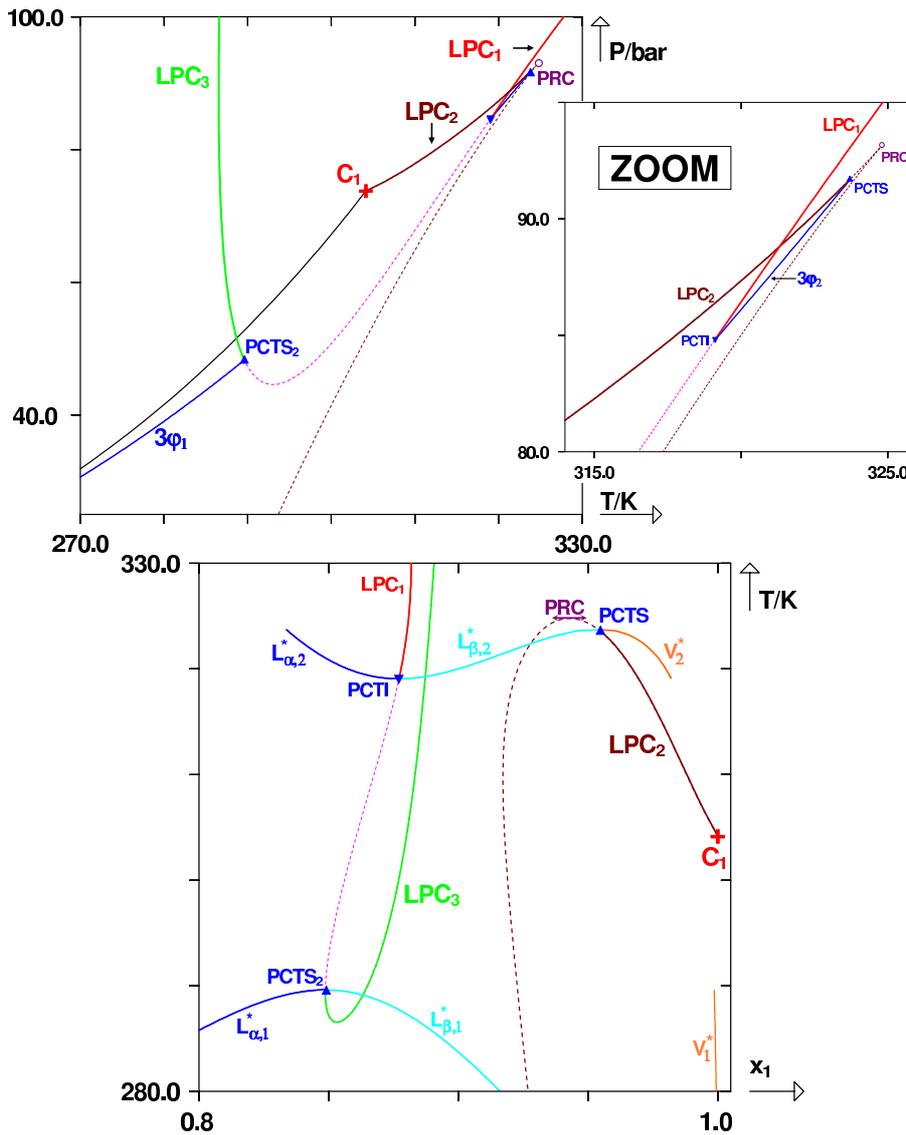


FIGURE I.154 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,1360$. Représentations des portions stables et non stables sur les lieux des points critiques. PRC , point de rebroussement critique.

partie non stable qui continue jusqu'à pression nulle. Tout se passe comme si les lignes critiques du type IV_1 s'étaient réorganisées entre elles après que les points de rebroussement critiques ont fusionné.

Il est également intéressant de remarquer que dans le plan (T, x_1) , sur LPC_3 , le minimum en température étant situé sur la partie stable de la courbe n'est pas un point de rebroussement critique mais un simple point critique hyperbolique à minimum en température.

Plus le k_{ij} augmente et plus les points critiques terminaux $PTCS_2$ et $PTCI$ tendent à se rapprocher l'un de l'autre. Ils fusionnent en $k_{ij} = 0,1397$ marquant ainsi la transition entre les diagrammes de type IV et ceux de type III.

Le point résultant de la fusion de ces deux points critiques terminaux est appelé *point critique terminal double* [7].

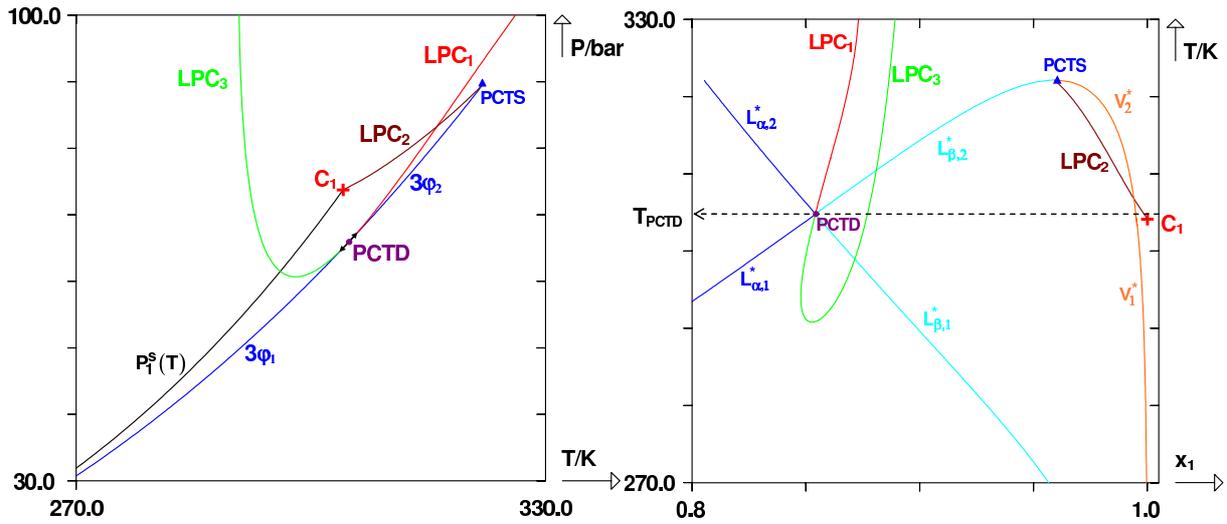


FIGURE I.155 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,1397$. Représentations des portions stables sur les lieux des points critiques. $PCTD$, point critique terminal double.

N.B. : La fusion entre deux points critiques terminaux peut donc être soit un point critique terminal double (transition types IV et III), soit un point tricritique (transition types V et I et types II et IV). Dans le second cas, ce sont deux PCT de deux domaines triphasiques différents qui fusionnent [un PCT (LL) et un PCT (LV)] tandis que dans le premier, les PCT qui fusionnent appartiennent au même domaine triphasique [fusion de deux PCT (LL)].

Pour un k_{ij} juste supérieur au précédent, on observe un D.E.P.G. de type III.

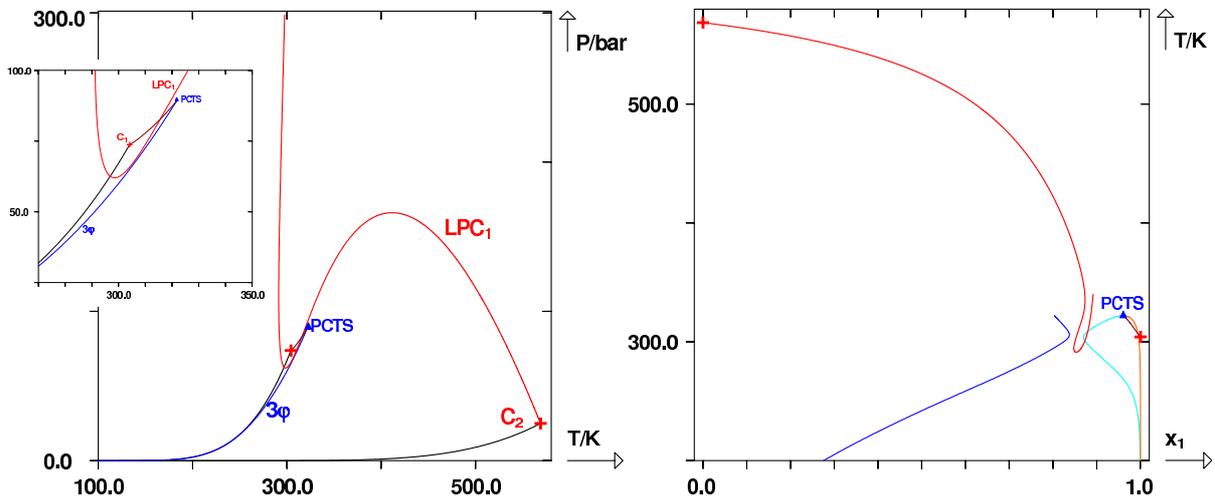


FIGURE I.156 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,140$.

On représente ci-après le diagramme de type III associé à $k_{ij} = 0,145$. Plus k_{ij} augmente et plus le minimum local du LPC_1 voit sa pression augmenter.

En comparant les graphes I.155 et I.156, tout se passe comme si dans le plan (P, T) , LPC_1 et LPC_3 avaient fusionné tout comme $3\varphi_1$ et $3\varphi_2$. Dans le plan (T, x_1) , on peut observer la fusion de LPC_1 et LPC_3 ainsi que celle des courbes $L_{\alpha,1}^*$ et $L_{\alpha,2}^*$, $L_{\beta,1}^*$ et $L_{\beta,2}^*$, V_1^* et V_2^* .

Pour toute valeur de k_{ij} supérieure, on observe des diagrammes de type III.

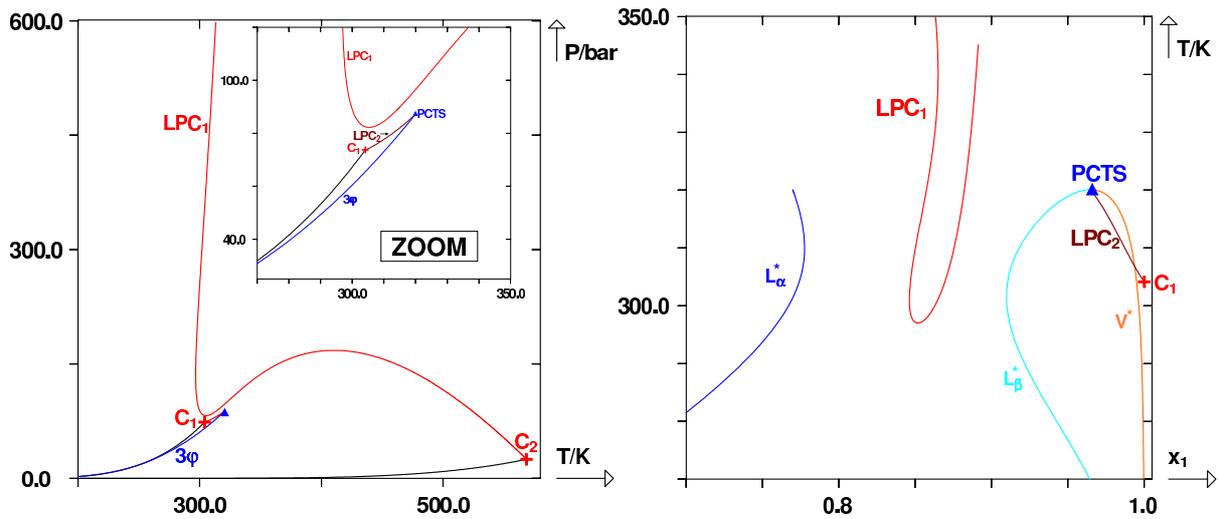


FIGURE I.157 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} = 0,145$.

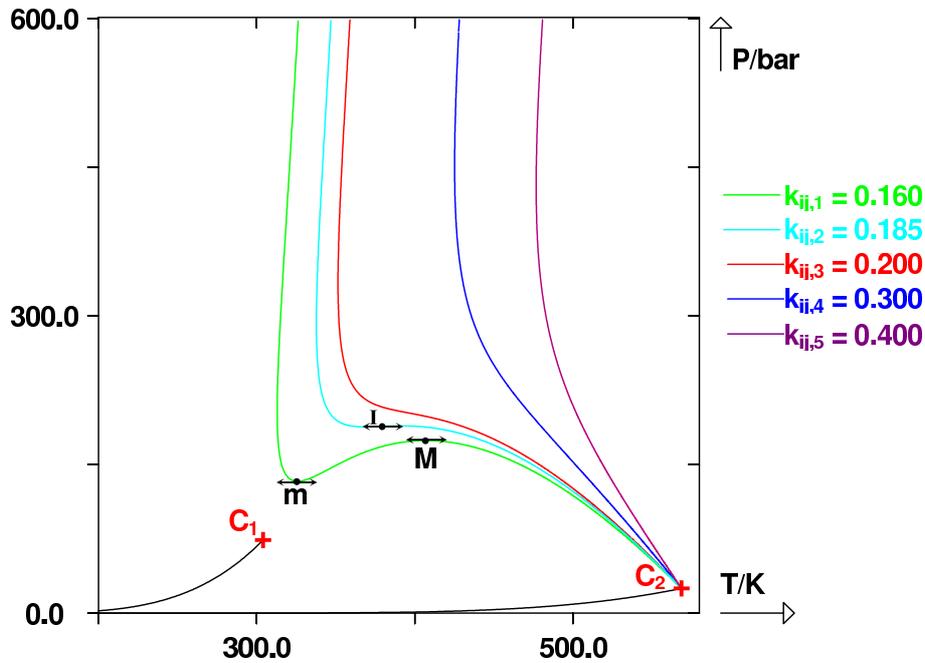


FIGURE I.158 – Binaire $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ avec $k_{ij} \in [0,160; 0,400]$.

Sur cette figure, on assiste à la déformation des diagrammes de type III. Pour les premières valeurs de k_{ij} , un minimum m et un maximum M locaux apparaissent sur le diagramme. A $k_{ij} = 0,185$, ces deux points viennent fusionner et former un point d'inflexion I à tangente horizontale. Au-delà, les lieux des points critiques sont monotones en pression.

Nous venons donc de voir des transitions possibles entre les diagrammes de types I, II, III, IV et V. Pour compléter cette partie, on propose de montrer quelques transitions de types autour des diagrammes de type VI.

Pour terminer ce chapitre, on s'intéresse aux transitions de types mettant en jeu les diagrammes de type VI, 1^{Pll} et 1^{Pnu} .

Pour obtenir ces différents diagrammes, on doit impérativement utiliser un k_{ij} dépendant de la

température. Pour observer ces transitions, on peut modifier par exemple, une des propriétés critiques des corps purs, comme par exemple la pression critique.

Le diagramme 1^Pll possède l'allure suivante :

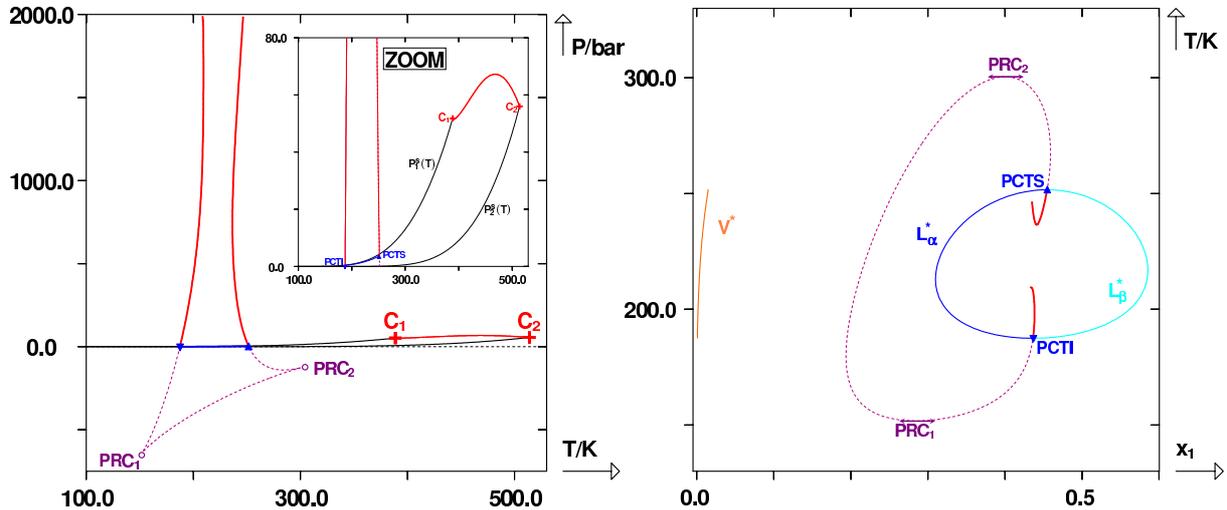


FIGURE I.159 – Diagramme 1^Pll . La ligne pointillée représente le LPC non stables.

Les deux lignes critiques liquide-liquide appartiennent au même LPC et sont simplement séparées par une partie non stable. En augmentant légèrement la pression critique du constituant 2, les deux lignes critiques liquide-liquide se rapprochent jusqu'à devenir tangentes :

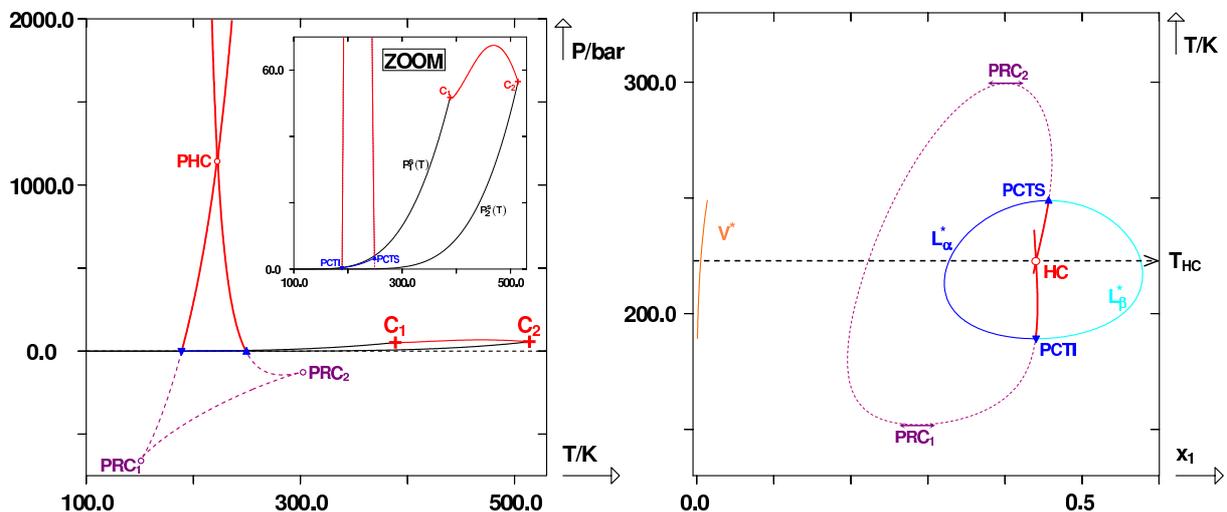


FIGURE I.160 – Diagramme 1^Pll avec tangence des LPC liquide-liquide. La ligne pointillée représente le LPC non stables.

Le point de tangence est appelé *point hypercritique* [7]. Lorsque l'on continue d'augmenter $P_{c,2}$, deux lieux des points critiques liquide-liquide voient le jour, et l'on obtient un diagramme de type 1^Pnu .

Par la suite, en continuant d'augmenter $P_{c,2}$, le lieu des points critiques supérieur dans le plan (P, T) se déplace vers les pressions infinies. Seul reste le lieu des points critiques liquide-liquide relié aux points critiques terminaux : c'est le type VI.

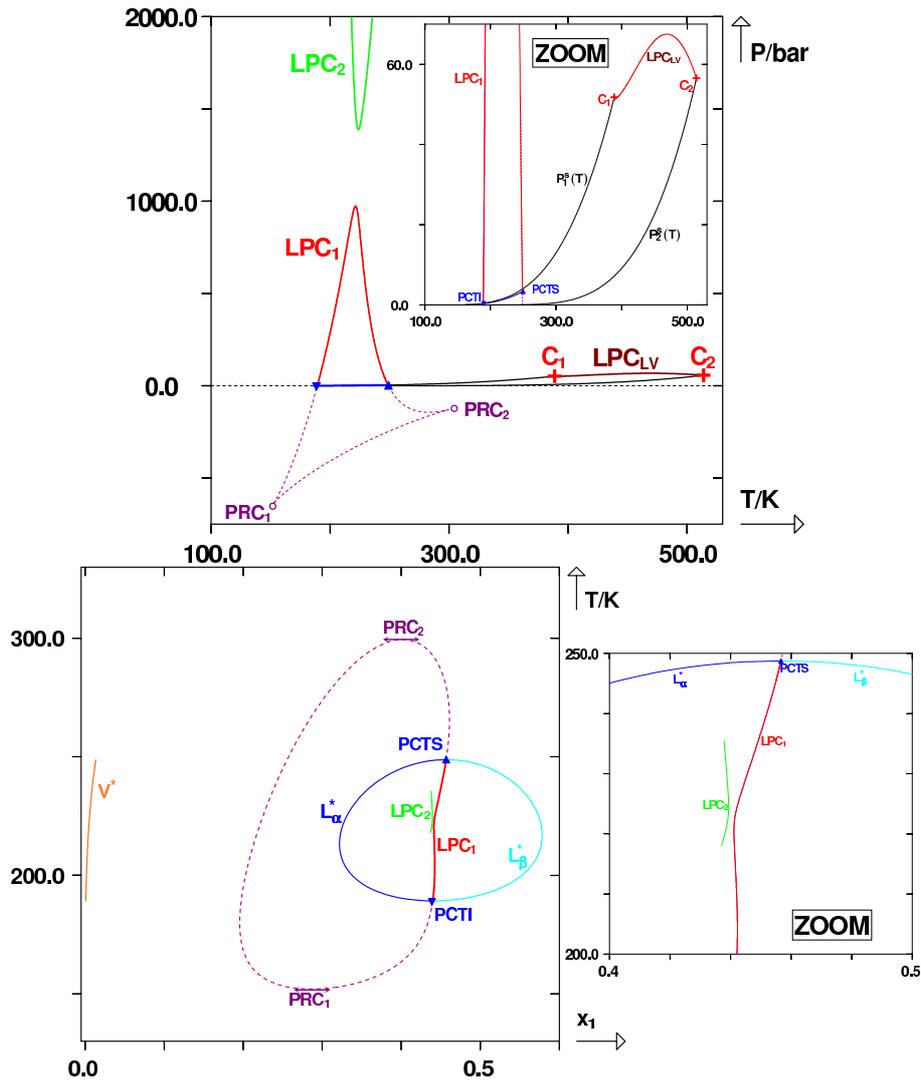


FIGURE I.161 – Diagramme $1^P nu$. La ligne pointillée représente le LPC non stable.

Pour conclure, on notera que les transitions présentées sont simplement des exemples et ne prétendent pas traiter de l'ensemble des transitions de types observables chez les binaires. Seules des représentations des diagrammes de phases globaux peuvent permettre d'avoir une représentation exhaustive des phénomènes.

I.12 Annexe : positions relatives des courbes de pression de vapeur de deux corps purs

Il est possible de classer les systèmes binaires suivant les positions relatives des courbes de pression de vapeur saturante au voisinage des points critiques des corps purs en trois catégories, notées A, B et C. Ces trois catégories sont présentées sur les figures I.162 et I.163. On note 1 et 2, les deux constituants du système. Le type A est tel que : $T_{c,1} > T_{c,2}$ et $P_{c,1} > P_{c,2}$. Après avoir

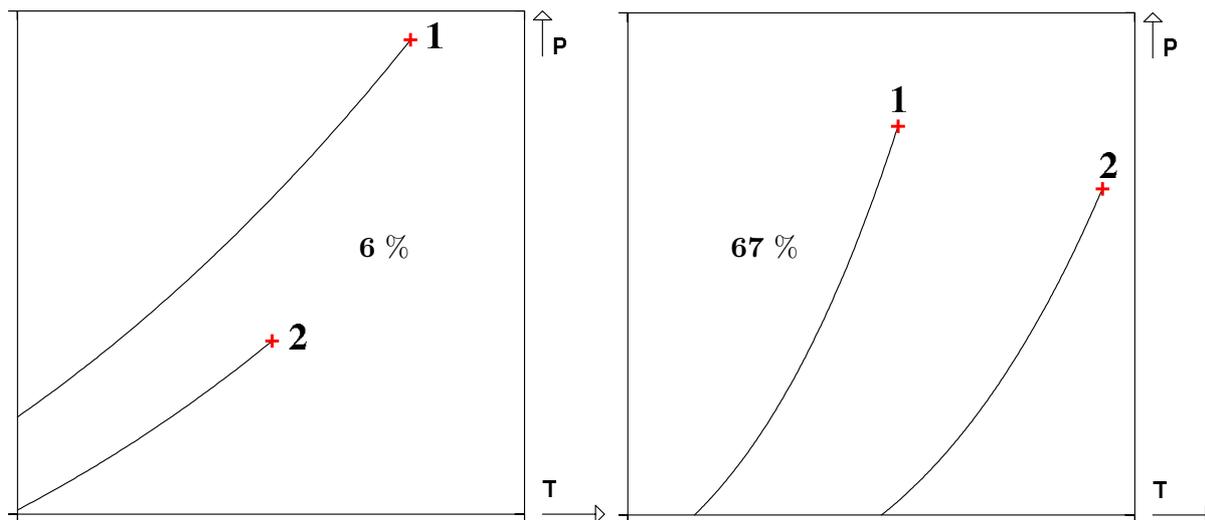


FIGURE I.162 – Configuration A (à gauche) et B (à droite).

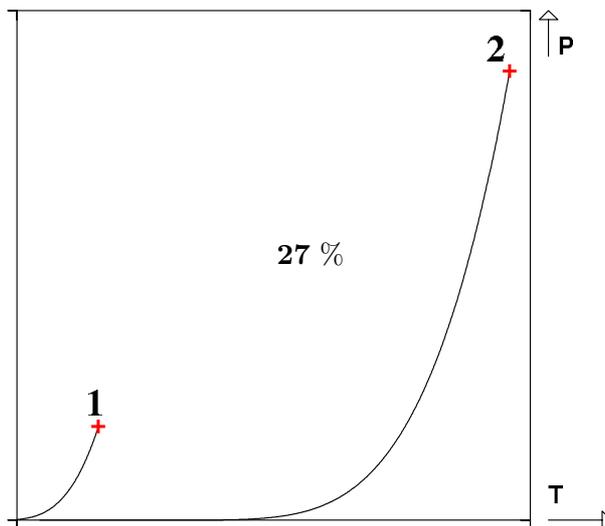


FIGURE I.163 – Configuration C.

effectué des tests sur 3570 systèmes binaires (contenant des alcanes, des molécules aromatiques, des cycloalcanes, des mercaptans, CO_2 , N_2 , H_2S), il ressort que ce type est présent dans la nature à hauteur d'environ 6 %. Le type B est tel que : $T_{c,1} < T_{c,2}$ et $P_{c,1} > P_{c,2}$. Ce type est le plus répandu (à hauteur d'environ 67 %). Enfin, le type C vérifie : $T_{c,1} < T_{c,2}$ et $P_{c,1} < P_{c,2}$. Ce type est rencontré à hauteur d'environ 27 %.

Bibliographie

- [1] P. H. VAN KONYNENBURG, Critical lines and Phase Equilibria in binary mixtures, Ph.D. thesis, University of California, Los Angeles, USA (1968).
- [2] J. LEVELT SENGERS, How fluids unmix : discoveries by the school of Van der Waals and Kamerlingh Onnes, Koninklijke Nerlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, Netherlands, 2002.
- [3] P. H. VAN KONYNENBURG, R. L. SCOTT, Critical lines and phase equilibriums in binary Van der Waals mixtures, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences 298 (1442) (1980) 495–540.
- [4] R. L. SCOTT, Models for phase equilibria in fluid mixtures, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 97–107.
- [5] T. W. DE LOOS, Understanding phase diagrams, NATO ASI Series, Series E : Applied Sciences 273 (Supercritical Fluids) (1994) 65–89.
- [6] J. M. PRAUSNITZ, R. N. LICHTENHALER, E. GOMES DE AZEVEDO, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, third edition, Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall PTR, USA, 1999.
- [7] A. BOLZ, U. K. DEITERS, C. J. PETERS, T. W. DE LOOS, Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria, Pure and Applied Chemistry 70 (11) (1998) 2233–2257.
- [8] M. CISMONTI, M. L. MICHELSEN, Global phase equilibrium calculations : Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, Journal of Supercritical Fluids 39 (3) (2007) 287–295.
- [9] J.-N. JAUBERT, R. PRIVAT, Possible existence of a negative (positive) homogeneous azeotrope when the binary mixture exhibits positive (negative) deviations from ideal solution behavior (that is, when g^E is positive (negative)), Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 8217–8222.

De l'équation d'état de Van der Waals au modèle PPR78

II.1 Petit historique

Les équations d'état sont au centre de la thermodynamique des fluides. Depuis de nombreuses décennies, des générations de scientifiques se succèdent, tentant d'en créer de nouvelles ou d'améliorer celles déjà existantes. Pour le génie chimique, discipline majeure d'application de la thermodynamique des fluides, l'enjeu est de taille, puisque de la précision de l'équation d'état dépend la précision de l'analyse et du contrôle des procédés de l'industrie.

L'histoire des équations d'état [1] commence véritablement en 1662, lorsque Robert BOYLE, suite à ses expériences sur l'élasticité de l'air, intuite la forme hyperbolique des isothermes dans le plan (P, V) . Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par l'abbé Edme MARIOTTE presque concomitamment.

En février 1801, Joseph Louis GAY-LUSSAC démontre expérimentalement qu'à pression P constante, le volume V d'un gaz dépend linéairement de la température T .

Ces deux découvertes vont permettre de découvrir une loi fondatrice de la thermodynamique connue sous le nom d'**équation d'état des gaz parfaits**¹ et qui relie la pression P d'un gaz au volume V qu'il occupe, à sa température T et à sa quantité de matière n :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{II.1})$$

où R , appelée *constante des gaz parfaits*, est une constante qui vaut : $R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cependant, cette équation d'état révèle assez rapidement ses limites. Au milieu du XIX^{ème} siècle, Henri Victor REGNAULT montre que les gaz s'éloignent du comportement prédit par l'équation des gaz parfaits quand il sont soumis à certaines conditions de température et de pression. Il devient alors rapidement certain que cette loi est un cas limite uniquement valable à haute température et faible pression. De plus, elle ne permet pas de représenter les liquides, ni les

1. parfois appelée loi de BOYLE-MARIOTTE ou loi de BOYLE-GAY-LUSSAC.

transitions de phases.

Le 14 juin 1873, un événement déterminant dans l'histoire des équations d'état se produit à l'université de Leiden : le hollandais Johannes Diderik VAN DER WAALS expose son travail de thèse sur la continuité des états liquide et gazeux [2]. Il présente notamment une nouvelle équation d'état qui est une version modifiée de la loi des gaz parfaits et qui prend en compte les attractions que les molécules d'un fluide exercent les unes sur les autres. En particulier, cette équation est capable de représenter l'état liquide, ainsi que les transitions liquide - gaz.

Pour n moles de fluide, l'équation de VAN DER WAALS s'écrit :

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{II.2})$$

a est une constante positive qui quantifie les phénomènes d'attraction entre les molécules. Dans les unités du système international, a s'exprime en $kg \cdot m^5 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-2}$.

b , appelé *volume d'exclusion* ou *covolume*, est aussi une constante positive. Elle prend en compte le fait que les molécules ne sont pas ponctuelles et s'exprime en $m^3 \cdot mol^{-1}$.

Par ailleurs, on suppose que les molécules du fluide sont des sphères dures.

Enfin, le volume V est nécessairement strictement supérieur à $n \cdot b$ (cf. remarque ci-après).

Remarque : établissement de l'équation

Pour établir son équation d'état, VAN DER WAALS part de la loi des gaz parfaits (II.1) :

$$P^\bullet \cdot V^\bullet = n \cdot R \cdot T$$

où P^\bullet et V^\bullet définissent *resp.* les pression et volume de n moles de gaz parfait à la température T .

VAN DER WAALS sait que si les molécules peuvent être considérées ponctuelles (c'est-à-dire peuvent accéder à la totalité du volume du gaz) et ne s'attirent pas, elles suivent cette loi.

Pour tenir compte du volume des molécules et de leur attraction mutuelle, il propose les corrections suivantes :

- il suppose qu'il existe une partie du volume total, occupée par les molécules considérées non ponctuelles, qui est interdite au centre de gravité des molécules. Cette quantité est liée au volume propre des molécules du gaz (le volume propre est la somme des volumes de toutes les molécules du gaz). Pour une mole de gaz, ce volume inaccessible est noté b . Pour n moles, il vaut $n \cdot b$. **Le volume réellement accessible aux molécules est donc : $V^\bullet = V - n \cdot b$.** Bien entendu, ce volume V^\bullet est strictement positif ($V > n \cdot b$).

Cette supposition lui permet alors de tenir compte de la taille des molécules.

- VAN DER WAALS suppose ensuite que les attractions entre les molécules ont tendance à faire diminuer la pression que le fluide aurait si elles n'existaient pas (les attractions diminuent la vitesse des molécules choquant les parois).

La pression que le fluide aurait si les attractions n'existaient pas peut donc s'écrire $P + \Pi$ où Π est une grandeur positive appelée *pression interne*. Bien entendu, Π est d'autant plus grande que les molécules sont proches les unes des autres (i.e. que la densité est grande). C'est donc une fonction croissante de la densité et décroissante du volume molaire. VAN DER WAALS propose pour une mole de fluide : $\Pi = \frac{a}{V^2}$ (où a est une constante).

Finalement, pour n moles, la pression que le fluide aurait si les molécules ne subissaient pas d'attraction s'écrit : $P^\bullet = P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}$.

Remarque : calcul du covolume b

Notons v_0 , le volume propre d'une mole de gaz et \mathcal{N}_a , le nombre d'AVOGADRO. En supposant que les molécules sont des sphères dures uniquement soumises à des collisions binaires, le volume inaccessible à deux molécules en contact ayant chacune un rayon a_0 est celui d'une sphère les englobant, de rayon $2a_0$. Dans une mole (soit \mathcal{N}_a molécules), il y a $\mathcal{N}_a/2$ couples de molécules et le volume d'exclusion vaut :

$$b = \frac{\mathcal{N}_a}{2} \times \frac{4}{3}\pi(2a_0)^3 = 4\mathcal{N}_a \times \left(\frac{4}{3}\pi a_0^3\right) = 4v_0$$

Ce résultat a été énoncé par VAN DER WAALS. Il constitue en réalité un cas limite valable pour de faibles densités du fluide.

Les paramètres a et b peuvent être ajustés sur des données expérimentales. Ils peuvent également être exprimés en fonction des température T_c et pression P_c critiques en utilisant les *spécifications critiques* :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c - P(T_c, v_c) = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \end{array} \right. \implies \left\{ \begin{array}{l} a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \end{array} \right. \quad (\text{II.3})$$

où $v = V/n$ est le volume molaire du fluide.

Les constantes a et b de l'équation d'état sont donc calculables à partir des deux seules valeurs de T_c et de P_c . Elle est donc qualifiée d'**équation d'état à deux paramètres**.

L'équation de VAN DER WAALS est généralement écrite sous une forme plus maniable pour les calculs qui met en avant qu'il s'agit d'une équation explicite en P , c'est-à-dire que l'on peut exprimer directement P en fonction des variables T , V et n :

$$P(T, V, n) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \quad (\text{II.4})$$

On notera que cette expression est constituée de deux parties :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partie répulsive : } P_{\text{rép}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} \\ \text{Partie attractive : } P_{\text{att}} = -\frac{n^2 \cdot a}{V^2} \end{array} \right.$$

Cette équation possède par ailleurs, la particularité de pouvoir être exprimée comme un polynôme de degré 3 du volume V dont les coefficients dépendent de P , T et n :

$$V^3 - n \cdot \left(b + \frac{R \cdot T}{P}\right) V^2 + n^2 \cdot \frac{a}{P} V - n^3 \cdot \frac{a \cdot b}{P} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Si l'on se fixe la température, la pression et la quantité de matière du fluide, son volume est obtenu par résolution d'une équation polynomiale de degré 3.

C'est pour cette raison que l'équation de VAN DER WAALS est appelée **équation d'état cubique**.

Bien que l'équation d'état de VAN DER WAALS ne soit pas très performante quantitativement, elle est extrêmement performante d'un point de vue qualitatif puisqu'elle prévoit à la fois les

phénomènes critiques et la continuité des états liquide et vapeur. VAN DER WAALS a d'ailleurs publié dans la version allemande de sa thèse, un graphe modélisant les fameuses isothermes mesurées par le physicien ANDREWS en 1869, qui ne pouvaient jusqu'alors être représentées par aucun modèle. En dépit de cela, l'équation de VAN DER WAALS n'a pas été immédiatement reconnue par la communauté scientifique et il fallut attendre que MAXWELL publie en 1874 un article dans la revue *Nature* sur cette équation pour qu'elle commence à être acceptée. Le succès de cette équation a par la suite valu à VAN DER WAALS un prix Nobel en 1910.

Initialement utilisée pour représenter le comportement des corps purs, VAN DER WAALS étend son équation aux mélanges binaires en 1890. Il propose pour cela de remplacer dans son équation les paramètres a et b relatifs aux corps purs par des paramètres a_m et b_m qui sont des fonctions quadratiques des paramètres des deux corps purs et de la composition du mélange :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} = x_1^2 \cdot a_{11} + 2x_1 \cdot x_2 \cdot a_{12} + x_2^2 \cdot a_{22} \\ b_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} = x_1^2 \cdot b_{11} + 2x_1 \cdot x_2 \cdot b_{12} + x_2^2 \cdot b_{22} \end{array} \right. \quad (\text{II.6})$$

où a_{ii} et b_{ii} sont les paramètres a et b du corps pur i . x_i est la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

a_{12} et b_{12} sont des paramètres décrivant les interactions binaires.

L'expression (II.6) des deux coefficients a_m et b_m est appelée *règle de mélange de Van der Waals*.

Il est souvent coutume d'exprimer a_{12} en utilisant une moyenne géométrique des paramètres des corps purs :

$$a_{12} = \sqrt{a_{11} \cdot a_{22}} \quad (\text{II.7})$$

Bien que VAN DER WAALS juge cette expression restrictive, elle fut exclusivement utilisée par la suite par le physicien Johannes Jacobus VAN LAAR pour effectuer ses calculs.

Le paramètre b_{12} , quant à lui, est souvent exprimé à partir d'une moyenne arithmétique sur les paramètres des constituants purs.

$$b_{12} = \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad (\text{II.8})$$

L'expression de b_m n'est alors plus quadratique mais simplement linéaire : $b_m = x_1 b_{11} + x_2 b_{22}$.

Les premiers calculs de diagrammes de phases à partir de l'équation d'état de VAN DER WAALS sont réalisés par Diderik Johannes KORTEWEG en 1891 et VAN LAAR en 1904-1906, tous deux de l'école hollandaise.

Il faudra attendre les années 1960 pour que les calculs d'équilibre de phases à partir de cette équation soient effectués informatiquement par Peter VAN KONYNENBURG et Robert SCOTT [3].

On note à présent v , le volume d'une mole de fluide. Le paragraphe suivant s'attache à décrire les tentatives notables d'évolution de l'équation de VAN DER WAALS [4] :

- Rudolf CLAUSIUS publie en 1880 [5] une équation dans laquelle le paramètre a est exprimé

en fonction de T . Pour une mole de fluide pur, il vient :

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2} \quad \text{et} \quad \begin{cases} a(T) = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^3}{T \cdot P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a = \frac{27}{64} \text{ et } \Omega_b = \frac{1}{8} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres Ω_a et Ω_b sont déduits des spécifications critiques (c'est vrai pour toutes les équations présentées par la suite).

Donnant de meilleurs résultats que l'équation de VAN DER WAALS, la précision reste toutefois assez médiocre.

Cette équation d'état est souvent appelée à tort *équation de Berthelot*. A la fin du XIX^{ème} siècle, dans plusieurs de ses articles [6], Daniel BERTHELOT (fils de Marcelin) utilise cette équation en précisant bien qu'il l'emprunte à CLAUDIUS.

- En 1949, REDLICH et KWONG [7] publient une équation dérivée de celle de VAN DER WAALS dans laquelle ils modifient le dénominateur de la partie attractive de l'équation (II.4) ainsi que le paramètre a qu'ils expriment en fonction de T . Pour une mole de fluide pur :

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} \quad \text{et} \quad \begin{cases} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \sqrt{T_c/T} \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \simeq 0,42748 \\ \Omega_b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \simeq 0,08664 \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

a_c est la valeur du paramètre a au point critique (i.e. $a_c = a(T_c)$).

La fonction $\alpha(T)$ est définie par : $\alpha(T) = \frac{a(T)}{a_c}$. Elle est par conséquent égale à 1 au point critique.

Cette équation, plus précise que celles de VAN DER WAALS ou CLAUDIUS, en particulier à faible et haute densité, présente l'avantage de ne nécessiter que deux paramètres T_c et P_c , pour calculer a et b . Les modifications proposées ne reposent a priori sur aucune base théorique. Bien qu'elle ne soit pas toujours très performante, l'équation d'état de REDLICH-KWONG est à la base de nombreux grands développements dans les équations d'état cubiques. Elle a été considérée comme l'une des meilleures équations d'état jusqu'au début des années 1970.

- En 1972, l'ingénieur italien Giorgio SOAVE [8] propose d'améliorer l'équation de REDLICH-

KWONG en modifiant une nouvelle fois la fonction $a(T)$:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b)} \quad \text{et} \quad \begin{cases} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a = \frac{9(\sqrt[3]{2} - 1)}{1} \simeq 0,42748 \\ \Omega_b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \simeq 0,08664 \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

m est un paramètre fonction du facteur acentrique² ω dont la valeur dépend de la taille et de la forme de la molécule. La fonction $\alpha(T)$ appelée **fonction de SOAVE** dépend donc à présent de **trois paramètres** : les propriétés critiques T_c et P_c ainsi que de la géométrie de la molécule via le paramètre ω .

L'idée d'introduire le facteur acentrique dans la partie attractive de l'équation d'état a initialement été suggérée par WILSON [9] dans les années 1960, mais il faudra attendre SOAVE pour la populariser.

Cette modification permet une nette amélioration du calcul des équilibres liquide-vapeur, en revanche, le calcul des densités n'est toujours pas vraiment satisfaisant. Cette équation d'état, qui fut en particulier très populaire dans l'industrie pétrolière, porte le nom d'équation de REDLICH-KWONG-SOAVE et est encore aujourd'hui très largement utilisée.

- En 1976, PENG et ROBINSON [10] proposent une nouvelle équation en modifiant la dépendance en volume de la partie attractive et en utilisant la fonction $\alpha(T)$ de SOAVE. Ces changements leur permettent d'améliorer le calcul des volumes de liquide et d'obtenir de meilleures représentations de l'équilibre liquide-vapeur que l'équation de REDLICH-KWONG-SOAVE pour de nombreux mélanges. Pour une mole de fluide pur :

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)} \quad \text{et} \quad \begin{cases} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a \simeq 0,457235529 \\ \Omega_b \simeq 0,0777960739 \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

L'expression exacte des coefficients Ω_a et Ω_b est justifiée et fournie en annexe de ce chapitre.

L'équation de PENG-ROBINSON, avec l'équation REDLICH-KWONG-SOAVE, fait indiscutablement partie des équations d'état cubiques les plus populaires. Elle est très répandue dans le monde de la recherche et de l'industrie et offre généralement une très bonne précision pour les molécules apolaires.

- Les mêmes PENG et ROBINSON proposent en 1978 [11] une extension du modèle de 1976. La fonction m initiale avait été ajustée sur des constituants légers. Dans la famille des alcanes

2. Le facteur acentrique fut défini par PITZER en 1955 par : $\omega = -\log_{10} \left(\frac{P^s(T = 0,7T_c)}{P_c} \right) - 1$

linéaires, PENG-ROBINSON estiment qu'elle donne de bons résultats du méthane jusqu'au n -décane inclus. Afin d'améliorer la précision de leur équation pour les constituants lourds, ils proposent de modifier la fonction m pour tous les constituants dont le facteur acentrique est supérieur à celui de n -décane ($\omega_{n\text{-décane}} = 0,491$) :

$$\begin{cases} m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{si } \omega \leq 0,491 \\ m = 0,379642 + 1,487503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

- En 1982, A. PÉNELOUX, E. RAUZY et R. FREZE [12] proposent d'améliorer la précision du calcul des propriétés volumiques à partir des équations d'état cubiques en introduisant une *correction volumique*. Cette correction consiste à opérer une translation sur le volume en remplaçant v par $v + c$ et b par $b + c$ (pour une mole de fluide), où c est une constante. On note z_{RA} , le facteur de compressibilité de RACKETT. La correction c peut être calée sur des valeurs expérimentale ou estimée à partir des corrélations suivantes :

$$\begin{cases} c = \frac{R \cdot T_c}{P_c} (0,1156 - 0,4077z_{RA}) & \text{(équation de REDLICH-KWONG-SOAVE)} \\ c = \frac{R \cdot T_c}{P_c} (0,1154 - 0,4406z_{RA}) & \text{(équation de PENG-ROBINSON)} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

Cette correction améliore assez notablement le calcul des volumes molaires et des propriétés en découlant.

- Enfin, en 1991, T. HOLDERBAUM et J. GMEHLING proposent de ne plus utiliser des règles de mélange classiques de type VAN DER WAALS mais d'estimer la fonction $a(T)$ de l'équation d'état des mélanges de REDLICH-KWONG-SOAVE à partir de la méthode de contributions de groupes UNIFAC.

Ce modèle porte le nom PSRK (en anglais : *Predictive Soave-Redlich-Kwong*).

Les méthodes de contributions de groupes étaient jusqu'alors souvent utilisées pour calculer les propriétés des corps purs ou incorporées aux méthodes γ - φ mais rarement aux méthodes φ - φ (on peut cependant citer la méthode de contributions de groupes de ABDOUL et al. [13] qui l'applique à l'équation de PENG-ROBINSON tradlatée en 1991).

On note n_c , le nombre de constituants dans le mélange. Les règles de mélange du modèle PSRK s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{a}{b \cdot R \cdot T} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T} + \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{g_0^E}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln \frac{b}{b_i} \right) \\ b = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

avec $A = \ln \left(\frac{\eta}{\eta + 1} \right)$, où $\eta = b/v = b_i/v_i$ désigne la compacité supposée constante pendant le mélange. Les auteurs proposent de choisir $\eta = 1,1$ qui est une valeur moyenne obtenue par régression sur des valeurs expérimentales de volumes molaires liquides à pression atmosphérique et température d'ébullition normale³. Donc : $A = -0,64663$.

Le terme g_0^E désigne l'énergie de GIBBS molaire calculée à partir du modèle UNIFAC (Universal Function for Activity Coefficients) qui est une méthode de contributions de groupes.

Afin d'améliorer le calcul des équilibres liquide-vapeur pour les composés polaires, le paramètre a_i du corps pur est estimé de manière légèrement différente de celle utilisée dans

3. l'état de référence choisi par les auteurs est le liquide bouillant sous pression atmosphérique.

l'équation de REDLICH-KWONG-SOAVE classique. La méthode PSRK utilise la fonction de MATHIAS et COPEMAN :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \quad \text{si } T \geq T_c \\ \alpha(T) = \left[1 + m_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) + m_2 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right)^2 \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + m_3 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right)^3 \right]^2 \quad \text{si } T < T_c \end{array} \right. \quad (\text{II.16})$$

où m_1 , m_2 et m_3 sont tabulés dans la banque de données D.D.B. (Dortmund Data Bank) pour de nombreux constituants purs.

L'idée d'améliorer les équations d'état en utilisant des méthodes de contributions de groupes s'est relativement popularisée depuis et de nombreux modèles utilisent aujourd'hui le concept, à commencer par PPR78 qui sera présenté en détail par la suite.

II.2 Présentation générale des équations d'état cubiques

II.2.1 Quelques définitions

Conformément à ce que nous avons précédemment vu avec l'équation de VAN DER WAALS, les équations d'état cubiques peuvent être définies de la sorte :

Définition : Équation d'état cubique

Une équation d'état cubique est une équation d'état pour laquelle le facteur de compressibilité molaire z (ou le volume molaire v) est solution d'une équation polynomiale de degré trois à température T , pression P et composition \mathbf{x} constantes :

$$z^3 + a_0 \cdot z^2 + b_0 \cdot z + c_0 = 0 \quad (\text{II.17})$$

ou

$$v^3 + a'_0 \cdot v^2 + b'_0 \cdot v + c'_0 = 0 \quad (\text{II.18})$$

où $a_0, a'_0, b_0, b'_0, c_0$ et c'_0 sont des réels qui ne dépendent que de T, P et \mathbf{x} .

z est défini par la relation : $z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$.

La forme la plus générale d'une équation d'état cubique est :

$$P = \frac{R \cdot T \cdot v^2 + k_1 \cdot v + k_2}{v^3 + k_3 \cdot v^2 + k_4 \cdot v + k_5} \quad (\text{II.19})$$

Bien entendu, l'équation d'état doit impérativement tendre vers le gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro ou de manière équivalente, lorsque le volume molaire tend vers l'infini. C'est le cas de l'équation (II.19) :

$$P = \frac{R \cdot T \cdot v^2 + k_1 \cdot v + k_2}{v^3 + k_3 \cdot v^2 + k_4 \cdot v + k_5} \xrightarrow{v \rightarrow +\infty} P^\bullet = \frac{R \cdot T}{v} \quad (\text{II.20})$$

Parmi toutes les équations dites cubiques, il existe un ensemble, appelé **ensemble principal**, défini de la sorte :

Définition : Ensemble principal des équations d'état cubiques

Cet ensemble est constitué de toutes les équations d'état cubiques qui peuvent s'écrire sous la forme :

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{(v - b \cdot r_1)(v - b \cdot r_2)}, \quad r_1 \geq r_2 \quad (\text{II.21})$$

avec $(r_1, r_2, a, b) \in \mathbb{R}^4$.

Comme expliqué auparavant pour l'équation de VAN DER WAALS, le volume molaire v est nécessairement strictement supérieur à b . Le domaine d'application des volumes molaires de l'équation d'état est donc : $v \in]b; +\infty[$.

Aux bornes de ce domaine, on a :

$$\lim_{v \rightarrow b^+} P = +\infty \quad \text{et} \quad \lim_{v \rightarrow +\infty} P = 0$$

La fonction P devant être continue sur son domaine d'application, il est nécessaire que r_1 soit inférieur ou égal à 1 (sinon, les isothermes dans le plan (P, v) admettraient une asymptote verticale en $v = b \cdot r_1 > b$).

Toutes les équations présentées précédemment (VAN DER WAALS, CLAUSIUS, REDLICH-KWONG, REDLICH-KWONG-SOAVE, PENG-ROBINSON) peuvent s'écrire sous la forme générale de l'équation (II.21).

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des paramètres r_1 et r_2 pour ces différentes équations. On indique également la valeur du facteur de compressibilité critique z_c calculée par toutes ces équations.

Equations		r_1	r_2	z_c
1)	VAN DER WAALS	0	0	$3/8 = 0,375$
2)	CLAUSIUS	0	0	$3/8 = 0,375$
3)	REDLICH-KWONG	0	-1	$1/3 \simeq 0,333$
4)	REDLICH-KWONG-SOAVE	0	-1	$1/3 \simeq 0,333$
5)	PENG-ROBINSON	$-1 - \sqrt{2}$	$-1 + \sqrt{2}$	$\simeq 0,3074$

TABLE II.1 – Valeurs des paramètres r_1 , r_2 et z_c pour quelques équations cubiques de l'ensemble principal.

Pour les équations cubiques présentées, le facteur de compressibilité critique z_c possède une valeur constante. Ceci peut être considéré comme un de leurs inconvénients [14] car bien entendu, ce facteur dépend en réalité de la nature de la molécule (et notamment de sa taille). Pour les molécules de petite taille, il est proche de 0,30 (celui du méthane vaut 0,286) tandis que pour les grosses molécules, il s'approche de 0,20 (celui du de l'eicosane ($C_{20}H_{42}$) vaut 0,213). Certaines équations d'état tentent de corriger ce défaut mais elles sont en général beaucoup plus compliquées.

II.2.2 Résolution des équations d'état

L'équation (II.21) étant cubique, elle peut être réécrite sous la forme d'un polynôme de degré 3 du volume molaire dont les coefficients sont exprimés en fonction de R , T , P , a , b , r_1 et r_2 :

$$v^3 - v^2 \left[b(r_1 + r_2 + 1) + \frac{RT}{P} \right] + v \left[b^2(r_1 r_2 + r_1 + r_2) + \frac{RTb}{P}(r_1 + r_2) + \frac{a}{P} \right] - b \left(r_1 r_2 b^2 + \frac{r_1 r_2 b RT}{P} + \frac{a}{P} \right) = 0 \quad (\text{II.22})$$

Ainsi, on met en évidence que si la température et la pression du fluide ainsi que les paramètres a , b , r_1 , r_2 de l'équation d'état sont connus, le volume molaire est calculé en résolvant l'équation ci-dessus.

Définition : Résolution d'une équation d'état cubique

Par définition, résoudre une équation d'état cubique, c'est calculer le(les) volume(s) molaire(s) solution(s) de l'équation à température, pression (et éventuellement composition) fixées.

Lorsque l'on résout à pression P et température T positives l'équation d'état (et en se limitant au domaine $v \in]b; +\infty[$), le nombre de solutions de l'équation varie entre 1 et 3.

Afin de mieux comprendre le comportement des équations d'état cubiques, on trace sur la figure II.1, l'isotherme subcritique $T = 290 \text{ K}$ de l'éthane pur dans le plan (P, v) .

- Pour une pression supérieure à P_{max} , la résolution de l'équation d'état admet une unique solution (ou *racine*) v_L , représentative d'une phase liquide.
- Pour une pression exactement égale à la pression P_{max} , l'équation admet deux racines. Seule la plus petite des deux, notée v_L est stable. La plus grande, notée v'_G correspond à une racine gaz non stable à la limite de la métastabilité et de l'instabilité. Le point G' de l'isotherme associé à cette racine est donc situé sur la courbe spinodale vapeur de l'éthane.
- Pour une pression comprise entre $P^s(T)$ et P_{max} , l'équation d'état possède trois racines : la plus faible est une racine liquide stable v_L , la plus grande est une racine vapeur métastable v_G et la racine intermédiaire est une racine instable, notée v^* .
- A la pression $P^s(T)$, la racine liquide (la plus faible) et la racine vapeur (la plus grande) sont en équilibre et correspondent à des états stables. Les potentiels chimiques de l'éthane associés à ces deux états sont égaux.
- Lorsque la pression est comprise entre P_{min} et $P^s(T)$, l'équation admet 3 racines. Seule la plus grande (celle de la vapeur) correspond à un état stable. La racine liquide v_L (la plus petite) et la racine intermédiaire v^* correspondent resp. à des états métastables et instables.
- A $P = P_{min}$, l'équation possède deux racines. La racine vapeur est stable tandis que la racine liquide, notée v'_L est à la limite de la métastabilité et de l'instabilité. Le point L' de l'isotherme correspondant à la racine v'_L est situé sur la courbe spinodale liquide de l'éthane.
- Pour des pressions inférieures à P_{min} , l'équation n'admet plus qu'une seule solution qui représente une phase vapeur stable.

N.B. : La portion $\widehat{L'G'}$ de l'isotherme est strictement croissante : $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0$, autrement dit, le coefficient de compressibilité isotherme qui lui est associé est négatif : $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T < 0$.

Tous les états qui lui sont associés sont instables.

Pour estimer la pression de vapeur saturante à la température T , MAXWELL a proposé en 1875, une méthode graphique illustrée par la figure II.2. La pression de vapeur saturante est la pression qui partage les portions \widehat{LI} et \widehat{IV} en deux parties d'aires égales. Autrement dit, au niveau de la pression $P^s(T)$, on vérifie : $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$.

Sur la figure II.3, des isothermes subcritiques, critique et supercritiques sont représentées.

Sur la figure II.3(a), les isothermes de l'éthane calculées par l'équations de PENG-ROBINSON sont représentées en trait plein dans leur totalité. La ligne pointillée figure la pression de vapeur saturante des isothermes subcritiques.

La figure II.3(b) représente ces mêmes isothermes en ne conservant que les portions stables. Pour $T \geq T_c$ les isothermes sont entièrement stables. L'isotherme critique admet un point d'inflexion à tangente horizontale au niveau du point critique C ce qui illustre les spécifications critiques précé-

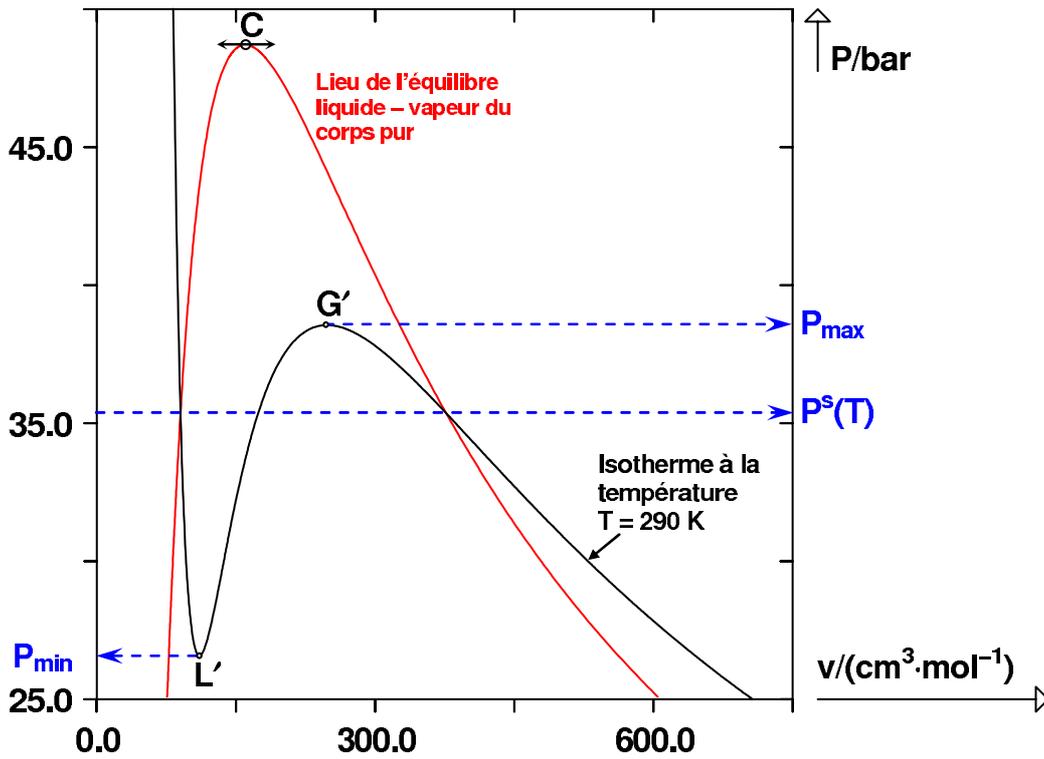


FIGURE II.1 – Isotherme à $T = 290 \text{ K}$ (courbe noire) de l'éthane à partir de l'équation de PENG-ROBINSON. La courbe rouge représente le lieu de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur. C , point critique de l'éthane.

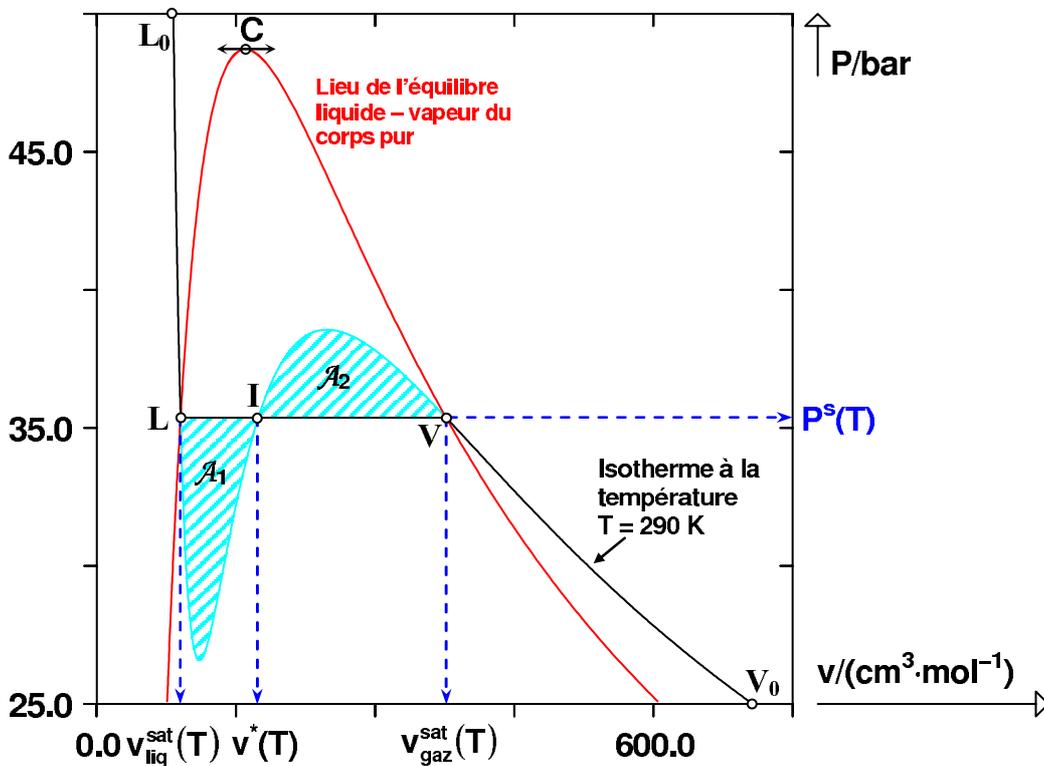


FIGURE II.2 – Isotherme à $T = 290 \text{ K}$ (courbe noire) de l'éthane à partir de l'équation de PENG-ROBINSON. Illustration du critère graphique de détermination de la pression de vapeur saturante.

II.3. LES FONCTIONS $A(T)$ UTILISABLES AVEC LES ÉQUATIONS D'ÉTAT CUBIQUES

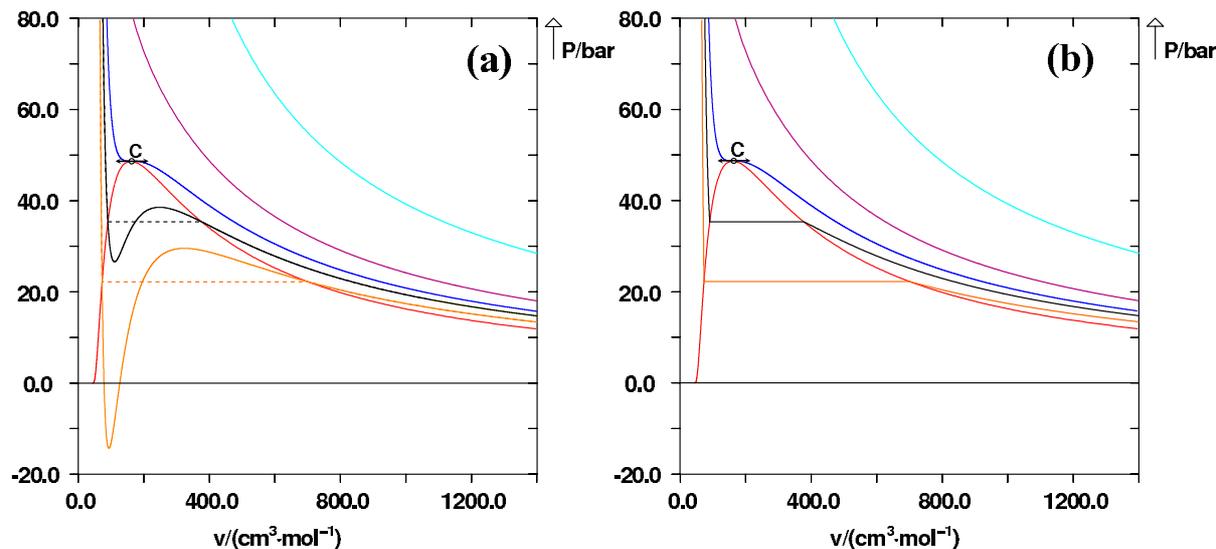


FIGURE II.3 – Tracé des isothermes 270 K (orange), 290 K (noir), $T_c = 305,3$ K (bleu foncé), 340 K (violet) et 500 K (bleu ciel) de l'éthane à partir de l'équation de PENG-ROBINSON. La courbe rouge représente le lieu de l'équilibre liquide-vapeur du corps pur. C , point critique de l'éthane. A gauche, représentation des portions stables et non stables des isothermes. A droite, représentation des portions stables uniquement.

demment énoncées. On les trouve également parfois énoncées en terme d'énergie de HELMHOLTZ molaire (notée a) et reliée à P selon $P = - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial v^2} \right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^3 a}{\partial v^3} \right)_T \Big|_{v=v_c, T=T_c} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.23})$$

Les équations d'état cubiques étant à présent définies, on s'attache dans ce qui suit :

- à présenter très succinctement les différentes fonctions $a(T)$ des corps purs utilisables avec les équations de REDLICH-KWONG-SOAVE et PENG-ROBINSON,
- à discuter les principales règles de mélange qui permettent d'étendre l'utilisation des équations d'état des corps purs aux systèmes multiconstituants.

II.3 Les fonctions $a(T)$ utilisables avec les équations d'état cubiques

Les fonctions $a(T)$ utilisées dans les équations d'état de REDLICH-KWONG-SOAVE et PENG-ROBINSON s'écrivent sous la forme :

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T)$$

où $a_c = a(T_c)$.

Elle intervient dans le terme attractif et joue un grand rôle dans la précision du calcul des équilibres liquide-vapeur. Ainsi, SOAVE, en modifiant la fonction α de l'équation de REDLICH-KWONG a développé l'une des équations cubiques les plus réputées.

Forts de l'expérience de SOAVE, de nombreux auteurs ont proposé de nouvelles fonctions $\alpha(T)$ pour tenter à leur tour d'améliorer les équations d'état de REDLICH-KWONG-SOAVE et PENG-ROBINSON. Certaines d'entre elles sont spécifiques à certains types de molécules.

On présente brièvement ci-après quelques-unes des fonctions α fréquemment utilisées. On notera que VALDERRAMA [4] fait, entre autres, le point dans son article de revue sur la plupart des fonctions α compatibles avec les équations cubiques.

- La plus célèbre d'entre toutes est sans doute la fonction de SOAVE qui date de 1972 et que l'on peut écrire sous la forme générale :

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

- En 1980, BOSTON et MATHIAS proposent :

$$\alpha(T) = \exp \{ c_1 [1 - (T/T_c)^{c_2}] \}$$

- En 1983, MATHIAS et COPEMAN proposent :

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) + c_2 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right)^2 + c_3 \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right)^3 \right]^2$$

- En 1985, KABADI et DANNER proposent :

$$\alpha(T) = [1 + K (1 + (T/T_c)^n)]^2$$

- En 1991, TWU, BLUCK, CUNNINGHAM et COON proposent :

$$\alpha(T) = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{M(N-1)} \exp \left\{ L \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{N \cdot M} \right] \right\}$$

- En 1995, TWU, COON et CUNNINGHAM proposent :

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

avec :

$$\alpha^{(0)} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{a_0} \exp \left\{ a_1 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{a_2} \right] \right\}$$

$$\alpha^{(1)} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{b_0} \exp \left\{ b_1 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{b_2} \right] \right\}$$

Toutes ces fonctions sont susceptibles de présenter un intérêt, de fonctionner mieux tantôt avec des molécules polaires, tantôt avec des molécules apolaires, etc.

Pour mettre au point le modèle PPR78 (détaillé par la suite), la fonction de SOAVE a été conservée car, en dehors du fait qu'elle ait été originellement utilisée par PENG et ROBINSON, elle offre un très bon compromis entre complexité de la forme de la fonction α et précision des calculs. Elle est, de plus, reconnue par l'ensemble de la communauté des thermodynamiciens des fluides.

II.4 Règles de mélange

II.4.1 Introduction et définition

Pour les équations d'état cubiques de l'ensemble principal, elle peuvent être définies comme suit :

Définition : Règles de mélange

Les règles de mélanges sont les expressions des paramètres a et b d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal, écrite sous la forme

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{Q(v)}$$

qui permettent à l'équation d'état de décrire les mélanges multiconstituants.

Dans l'équation ci-dessus, P désigne la pression, v , le volume molaire et T , la température du fluide. $Q(v)$ est un polynôme de degré 2 du volume molaire.

Lorsque l'équation d'état est utilisée pour représenter un système multiconstituant, les paramètres a et b sont appelés paramètres a et b du mélange.

Afin d'éviter toute confusion, nous noterons par la suite a_m et b_m , les paramètres a et b d'une équation d'état cubique utilisée pour décrire un système multiconstituant.

Comme expliqué dans l'historique, les premières règles de mélange ont été formulées par VAN DER WAALS (en 1890) qui a écrit les paramètres a_m et b_m du mélange sous la forme de fonctions quadratiques de la composition [cf. équation (II.6)].

Pour introduire de la flexibilité supplémentaire à l'équation d'état, on peut introduire deux nouveaux paramètres, appelés **coefficients d'interaction binaire**, l'un associé au paramètre a , généralement noté k_{ij} , l'autre associé au paramètre b et noté ℓ_{ij} . Les règles de mélange de VAN DER WAALS s'écrivent alors :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}(1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_{ij}(1 - \ell_{ij}) \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

où les expressions de a_{ij} et b_{ij} dépendent des paramètres a_i et b_i des corps purs. L'équation (II.24) définit l'un des cas les plus généraux de l'utilisation des règles de mélange de VAN DER WAALS.

N.B. : Un cas particulier fréquemment rencontré consiste à utiliser ces règles sans considérer

le paramètre ℓ_{ij} et en prenant $a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$ et $b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)$, ce qui amène :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

C'est le choix d'utiliser l'équation (II.25) qui a été fait pour mettre au point le modèle PPR78. Le paragraphe suivant présente différentes formes semi-empiriques ou empiriques du coefficient d'interaction binaire k_{ij} .

II.4.2 Le paramètre d'interaction binaire de la fonction a(T)

Le paramètre k_{ij} des règles de mélange de VAN DER WAALS est un paramètre essentiellement empirique.

Il varie généralement entre $-0,1$ et $+0,1$.

De nombreux auteurs le déterminent à partir de données expérimentales pour des mélanges spécifiques, pour des équations d'état données.

Il existe quelques corrélations dont le degré d'empirisme varie, qui permettent de l'estimer dans des conditions données. A titre d'exemple, on en cite quelques-unes ci-après :

- **Mélanges d'hydrocarbures :**

Pour les mélanges d'hydrocarbures de tailles similaires, il est souvent coutume d'adopter des valeurs de k_{ij} nulles ou très proches de zéro. Lorsque le mélange est dissymétrique, l'utilisation d'un k_{ij} devient alors nécessaire.

- CHUEH et PRAUSNITZ [15] proposent en 1967 une corrélation applicable aux mélanges d'alcanes, fondée sur la théorie de LONDON. Elle nécessite la connaissance du volume molaire critique ($v_{c,i}$) du corps pur i :

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{2\sqrt{v_{c,i}^{1/3} \cdot v_{c,j}^{1/3}}}{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}} \right)^n \quad (\text{II.26})$$

Suivant ce formalisme, le k_{ij} est une constante d'un système donné (il ne dépend pas de la température, ni de la composition).

- Dans la même lignée, GAO et al. donnent en 1992 [16], une expression du k_{ij} pour les mélanges d'hydrocarbures légers (alcanes légers, alcènes légers, benzène, toluène, cyclohexane) qui s'écrit :

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{2\sqrt{T_{c,i} \cdot T_{c,j}}}{T_{c,i} + T_{c,j}} \right)^{z_{c,ij}}, \quad z_{c,ij} = \frac{z_{c,i} + z_{c,j}}{2} \quad (\text{II.27})$$

où $T_{c,i}$ et $z_{c,i}$ sont resp. les température et facteur de compressibilité critiques du constituant i . Là encore, le k_{ij} est constant pour un système donné.

- On trouve également des corrélations purement empiriques [17] du type :

$$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^T \cdot (T - 273,15) \quad (\text{II.28})$$

L'intérêt de cette expression est d'introduire une dépendance du k_{ij} vis-à-vis de la température.

- **Mélanges contenant du dioxyde de carbone :**

Les systèmes contenant du dioxyde de carbone sont généralement très mal représentés par un coefficient d'interaction binaire nul.

Parmi les corrélations disponibles pour représenter ce type de systèmes, on peut citer celle de KORDAS et al. [18] applicable à l'équation de PENG-ROBINSON :

$$k_{ij} = a_j + b_j \cdot \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} + c_j \cdot \left(\sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right)^3 \quad (\text{II.29})$$

où a_j , b_j et c_j sont des coefficients qui dépendent du facteur acentrique ω_j du constituant j .

- **Mélanges contenant de l'azote ou du sulfure d'hydrogène :**

En 1990, VALDERRAMA et al. ont établi [19] une corrélation valable pour les mélanges N_2 - alcanes légers qu'ils ont utilisée par la suite pour décrire les mélanges H_2S - hydrocarbures [20] :

$$k_{ij} = a_j + \frac{b_j}{\sqrt{T/T_{c,i}}} \quad (\text{II.30})$$

où a_j et b_j sont des coefficients qui dépendent du facteur acentrique ω_j du constituant j .

- **Corrélations générales :**

Signalons enfin qu'il existe un certain nombre de corrélations applicables non pas à des mélanges de même nature mais à plusieurs types de mélanges. Afin d'illustrer ce point, on peut citer la corrélation de NISHIUMI et al. [21] qui permet d'estimer k_{ij} pour n'importe quel mélange contenant des paraffines, des naphthènes, des aromatiques, des alcènes et les trois principaux gaz permanent CO_2 , N_2 et H_2S :

$$k_{ij} = 1 - C - D \frac{v_{c,i}}{v_{c,j}} - E \left(\frac{v_{c,i}}{v_{c,j}} \right)^2, \quad \text{avec : } \begin{cases} C = c_1 + c_2 |\omega_j - \omega_i| \\ D = d_1 + d_2 |\omega_j - \omega_i| \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

c_1 , c_2 , d_1 , d_2 et E dépendent du système binaire étudié. Cette corrélation s'applique à l'équation d'état de PENG-ROBINSON.

Vers la fin des années 1970, de nouveaux types de règles de mélange font leur apparition. C'est ce que décrivent les paragraphes suivants.

II.4.3 Quelques notions importantes sur les grandeurs d'écart, de mélange et d'excès

Dans la suite du chapitre, on présente différentes règles de mélange compatibles avec les équations d'état cubiques. Pour les établir, il est nécessaire de posséder une expression de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès d'un mélange à partir de ces équations. Ce paragraphe définit les principales grandeurs utilisées dans les différents calculs qui suivent.

► Grandeurs totales et grandeurs molaires totales

- Les grandeurs totales Z ($Z \in \{V, U, H, G, A, C_P, C_v, \dots\}$), c'est-à-dire les grandeurs extensives d'un système uniforme, sont représentées par une lettre majuscule.
- Les grandeurs molaires totales z ($z \in \{v, u, h, g, a, c_P, c_v, \dots\}$) sont représentées par une lettre minuscule.
En notant n , la quantité de matière totale présente dans le système, on a : $z = \frac{Z}{n}$.
- Les grandeurs relatives aux corps purs sont repérées par l'exposant *.
Par exemple, g_i^* désigne l'énergie de GIBBS molaire du constituant i pur.
- Les grandeurs molaires partielles \bar{z}_i ($\bar{z}_i \in \{\bar{v}_i, \bar{u}_i, \bar{h}_i, \bar{g}_i, \bar{a}_i, \bar{c}_{P_i}, \bar{c}_{v_i}, \dots\}$) des constituants présents dans le mélange sont définies par :

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.32})$$

- **Relation entre grandeur molaire totale et grandeur molaire partielle :**

Soit n_c , le nombre de constituants d'un système uniforme.

A température et pression fixées, les grandeurs totales étant toutes des fonctions homogènes de degré 1 des quantités de matière⁴, le théorème d'EULER des fonctions homogènes amène :

$$Z = \sum_{i=1}^{n_c} n_i \cdot \bar{z}_i \quad (\text{II.33})$$

ou encore :

$$z = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \bar{z}_i \quad (\text{II.34})$$

Par la suite, $\Upsilon \in \{Z, z, \bar{z}_i\}$.

Définition : Grandeur d'écart

La **grandeur molaire d'écart** $\Upsilon^{\text{éc}}$ est la différence entre la grandeur molaire à l'état fluide réel et la grandeur molaire à l'état gaz parfait, le fluide réel et le gaz parfait ayant impérativement même température, même volume molaire et même composition :

$$\Upsilon^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = \Upsilon(T, v, \mathbf{x}) - \Upsilon^\bullet(T, v, \mathbf{x}) \quad (\text{II.35})$$

N.B. : On utilise les grandeurs d'écart avec les équations d'état explicites en P .
Les anglosaxons les appellent *grandeurs résiduelles à T et v constants*.

4. Une fonction f homogène de degré k des variables x_i vérifie : $\forall \lambda \in \mathbb{R}, f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_p) = \lambda^k \cdot f(x_1, \dots, x_p)$.

Définition : Grandeur de mélange

La grandeur de mélange Υ^M est la variation de la fonction Υ accompagnant la formation de la solution réelle à partir des constituants purs pris à la même température T et la même pression P que le mélange.

$$\begin{aligned} Z^M(T, P, \mathbf{x}) &= Z(T, P, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} Z_i^*(T, P) \quad \text{avec : } Z_i^*(T, P) = n_i \cdot z_i^*(T, P) \\ z^M(T, P, \mathbf{x}) &= z(T, P, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot z_i^*(T, P) \\ \bar{z}_i^M(T, P, \mathbf{x}) &= \bar{z}_i(T, P, \mathbf{x}) - z_i^*(T, P) \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

► Solutions idéales

D'après la thermodynamique statistique, une solution idéale est une solution dont les potentiels chimiques de chaque constituant vérifient :

$$\bar{g}_i(T, P, \mathbf{x}) = g_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (\text{II.37})$$

ce qui amène :

$$g(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot g_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln x_i \quad (\text{II.38})$$

Les grandeurs d'une solution idéale, appelées **grandeurs idéales**, seront notées Υ^{id} .

Corrolaire : par définition de la grandeur de mélange idéal, l'énergie de GIBBS molaire partielle de mélange idéal du constituant i vaut : $\bar{g}_i^{M, id}(T, P, \mathbf{x}) = R \cdot T \cdot \ln x_i$. On note par la suite $\Upsilon^{M, id}$, la grandeur de mélange idéal.

Par ailleurs, la relation entre grandeur de mélange idéal et grandeur idéale s'écrit :

$$\begin{cases} Z^{id}(T, P, \mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^{n_c} Z_i^*(T, P) &+ Z^{M, id}(T, P, \mathbf{x}) \\ z^{id}(T, P, \mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot z_i^*(T, P) &+ z^{M, id}(T, P, \mathbf{x}) \\ \bar{z}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) &= z_i^*(T, P) &+ \bar{z}_i^{M, id}(T, P, \mathbf{x}) \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Définition : Grandeur d'excès

La grandeur d'excès Υ^E est la différence entre la grandeur de la solution réelle à pression P , température T et composition \mathbf{x} et la grandeur de la solution idéale à mêmes température, pression et composition :

$$\Upsilon^E(T, P, \mathbf{x}) = \Upsilon(T, P, \mathbf{x}) - \Upsilon^{id}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{II.40})$$

Corrolaire : d'après la définition des grandeurs de mélange :

$$\Upsilon^E(T, P, \mathbf{x}) = \Upsilon^M(T, P, \mathbf{x}) - \Upsilon^{M, id}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{II.41})$$

II.4.4 Expression de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès à partir d'une équation d'état explicite en pression

Le but de ce paragraphe est de calculer l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès, notée g^E à partir d'une équation cubique. Une fois obtenue, cette expression sera utilisée afin de justifier les diverses règles de mélange présentées dans ce chapitre.

On se place dans le cas de l'étude d'un mélange à n_c constituants en phase fluide de température T , de pression P , de volume molaire total v et de composition \mathbf{x} .

L'énergie de GIBBS molaire totale d'excès est par définition, la différence entre l'énergie de GIBBS molaire totale du fluide et celle que le mélange aurait si la solution était idéale :

$$g^E(T, P, \mathbf{x}) = g(T, P, \mathbf{x}) - g^{id}(T, P, \mathbf{x}) \quad (\text{II.42})$$

En utilisant le théorème d'EULER, l'équation (II.42) devient :

$$g^E = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot (\bar{g}_i - \bar{g}_i^{id}) \quad \text{avec : } \begin{cases} \bar{g}_i : & \text{Potentiel chimique du constituant } i \\ & \text{dans la solution réelle.} \\ \bar{g}_i^{id} : & \text{Potentiel chimique du constituant } i \\ & \text{dans la solution idéale de mêmes } T, P \\ & \text{et } \mathbf{x} \text{ que la solution réelle.} \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Le potentiel chimique du constituant i dans la solution idéale est par définition égal au potentiel chimique du constituant pur pris dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange augmenté du potentiel chimique de mélange idéal :

$$\bar{g}_i^{id}(T, P, \mathbf{x}) = g_i^*(T, P) + \underbrace{R \cdot T \cdot \ln x_i}_{\bar{g}_i^{M, id}} \quad (\text{II.44})$$

Pour calculer aisément le potentiel chimique \bar{g}_i du constituant i dans le mélange et le potentiel chimique g_i^* du constituant i pur, on introduit les grandeurs d'écart :

$$\begin{cases} \bar{g}_i = \bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) + \bar{g}_i^{\text{éc}} \\ g_i^* = g_i^\bullet(T, v_i^*) + g_i^{\text{*,éc}} \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

où v_i^* est le volume molaire du constituant i pur à la température T et sous la pression P ; v est le volume molaire total du mélange à la température T et sous la pression P . On rappelle qu'une grandeur d'écart représente la correction à apporter à la propriété du gaz parfait pris à même température et même volume molaire que le fluide réel pour obtenir la propriété du fluide réel.

On définit $P_1^\bullet = \frac{R \cdot T}{v_i^*}$ et $P_2^\bullet = \frac{R \cdot T}{v}$. On a donc : $\begin{cases} \bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) = \bar{g}_i^\bullet(T, P_2^\bullet, \mathbf{x}) \\ g_i^\bullet(T, v_i^*) = g_i^\bullet(T, P_1^\bullet) \end{cases}$.

Le schéma II.4 résume les états associés au constituant i pur (réel ou gaz parfait) et ceux associés au constituant i dans un mélange (réel ou de gaz parfaits).

En combinant les équations (II.44) et (II.45), il vient :

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{id} = \bar{g}_i^{\text{éc}} - g_i^{\text{*,éc}} + \bar{g}_i^\bullet(T, P_2^\bullet, \mathbf{x}) - g_i^\bullet(T, P_1^\bullet) - R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (\text{II.46})$$

En vertu de la loi de DALTON, le potentiel chimique du constituant i dans un mélange de gaz parfaits vaut :

$$\bar{g}_i^\bullet(T, P_2^\bullet, \mathbf{x}) = g_i^\bullet(T, P_2^\bullet) + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (\text{II.47})$$

En injectant l'équation (II.47) dans (II.46), on trouve :

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{id} = \bar{g}_i^{\text{éc}} - g_i^{\text{*,éc}} + g_i^\bullet(T, P_2^\bullet) - g_i^\bullet(T, P_1^\bullet) \quad (\text{II.48})$$

<u>Constituants purs :</u>	<u>Mélanges :</u>
<p style="text-align: center;">Constituant i pur :</p> <p style="text-align: center;">Température : T Volume molaire : v_i^* Pression : $P(T, v_i^*)$ Potentiel chimique : $g_i^*(T, v_i^*)$</p>	<p style="text-align: center;">Constituant i dans un mélange :</p> <p style="text-align: center;">Température : T Volume molaire total : v fraction molaire : x_i Pression : $P(T, v, \mathbf{x})$ Potentiel chimique : $\bar{g}_i(T, v, \mathbf{x})$</p>
<p style="text-align: center;">Gaz parfait i pur à T et v_i^* :</p> <p style="text-align: center;">Température : T Volume molaire : v_i^* Pression : $P_1^\bullet = \frac{R \cdot T}{v_i^*} \neq P$ Potentiel chimique : $g_i^\bullet(T, v_i^*) = g_i^\bullet(T, P_1^\bullet)$</p>	<p style="text-align: center;">Mélange de gaz parfaits à T, v et \mathbf{x} :</p> <p style="text-align: center;">Température : T Volume molaire total : v Fraction molaire du const. i : x_i Pression : $P_2^\bullet = \frac{R \cdot T}{v} \neq P$ Potentiel chimique du const. i : $\bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) = \bar{g}_i^\bullet(T, P_2^\bullet, \mathbf{x})$ $= g_i^\bullet(T, P_2^\bullet) + R \cdot T \cdot \ln x_i$</p>

const. = constituant

FIGURE II.4 – Etats associés au constituant i pur (réel ou gaz parfait); états associés au constituant i dans un mélange (réel ou de gaz parfaits).

La variation isotherme de l'énergie de GIBBS molaire totale d'un constituant pur est donnée par l'identité : $dg = v \cdot dP$. Pour un gaz parfait, il s'ensuit : $dg^\bullet = R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$. Par conséquent :

$$g_i^\bullet(T, P_2^\bullet) - g_i^\bullet(T, P_1^\bullet) = \int_{P_1^\bullet}^{P_2^\bullet} dg^\bullet = R \cdot T \ln \left(\frac{P_2^\bullet}{P_1^\bullet} \right) = R \cdot T \ln \left(\frac{v_i^*}{v} \right) \quad (\text{II.49})$$

Des équations (II.43), (II.48) et (II.49), on déduit :

$$g^E = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \left(\bar{g}_i^{\text{éc}} - g_i^{*,\text{éc}} \right) + R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^*}{v} \right) \quad (\text{II.50})$$

qui, sachant que $g^{\text{éc}} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \bar{g}_i^{\text{éc}}$ (théorème d'EULER), peut se réécrire,

$$g^E = g^{\text{éc}} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot g_i^{*,\text{éc}} + R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^*}{v} \right) \quad (\text{II.51})$$

Les équations d'état cubiques étant explicites en P , le calcul des énergies de HELMHOLTZ d'écart est plus naturel que celui des énergies de GIBBS d'écart. Pour cette raison, on les introduit dans l'expression de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès. Sachant que :

$$\begin{cases} g^{\text{éc}} = a^{\text{éc}} + P \cdot v^{\text{éc}} & \text{avec : } v^{\text{éc}} = v - R \cdot T \\ g_i^{*,\text{éc}} = a_i^{*,\text{éc}} + P \cdot v_i^{*,\text{éc}} & \text{avec : } v_i^{*,\text{éc}} = v_i^* - R \cdot T \end{cases}$$

il vient en vertu de (II.51) :

$$g^E = a^{\text{éc}} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^{*,\text{éc}} + R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^*}{v} \right) + P \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i^* \right) \quad (\text{II.52})$$

Cette formule générale peut être appliquée à n'importe quelle équation d'état explicite en P . Il suffit pour cela de calculer les grandeurs d'écart à partir de l'équation d'état choisie.

Remarque :

Il aurait également été possible d'exprimer l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès g^E en partant de l'expression :

$$g^E = R \cdot T \cdot \ln f - R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln f_i^* \quad (\text{II.53})$$

où f_i^* est la fugacité du constituant i pur et f désigne la fugacité d'une phase définie par la relation :

$$R \cdot T \cdot \ln f = g(T, P, \mathbf{x}) - g^\bullet(T, P = 1, \mathbf{x}) = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right)$$

f_i est la fugacité du constituant i dans le mélange.

On notera que la relation (II.53) découle directement de l'expression des coefficients d'activité γ_i en fonction des fugacités :

$$g^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \gamma_i \quad \text{avec : } \gamma_i = \frac{f_i}{x_i \cdot f_i^*}$$

II.4.5 Expression de l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'écart dans le cas d'une équation d'état explicite en pression

Pour calculer, l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'écart, il suffit de revenir à la définition :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = a(T, v, \mathbf{x}) - a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) \quad (\text{II.54})$$

Le mélange réel possède le comportement d'un gaz parfait lorsque le volume molaire tend vers l'infini [cf. equation (II.20)], donc :

$$a(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x}) = a^\bullet(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x}) \quad (\text{II.55})$$

En introduisant (II.55) dans (II.54), il vient :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = [a(T, v, \mathbf{x}) - a(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x})] - [a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a^\bullet(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x})] \quad (\text{II.56})$$

On rappelle qu'à température et composition fixées : $da = -Pdv$. Donc :

$$\begin{cases} a(T, v, \mathbf{x}) - a(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v P(T, v, \mathbf{x}) dv \\ a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a^\bullet(T, v \rightarrow +\infty, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v P^\bullet(T, v, \mathbf{x}) dv = - \int_{+\infty}^v R \cdot T \frac{dv}{v} \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

Finalement :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v \left[P(T, v, \mathbf{x}) - \frac{R \cdot T}{v} \right] dv \quad (\text{II.58})$$

De même, pour un corps pur :

$$a_i^{\text{éc}}(T, v_i^*) = - \int_{+\infty}^{v_i^*} \left[P(T, v) - \frac{R \cdot T}{v} \right] dv \quad (\text{II.59})$$

II.4.6 Calcul de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès à partir d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal

Conformément à la définition de l'ensemble principal des équations d'état cubiques donnée page 149, l'équation cubique peut être écrite sous la forme générale :

$$P(T, v, \mathbf{x}) = \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{(v - b_m \cdot r_1)(v - b_m \cdot r_2)} \quad (\text{II.60})$$

Cas où r_1 et r_2 ne sont pas simultanément nuls :

Par décomposition en éléments simples :

$$P(T, v, \mathbf{x}) = \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{(r_1 - r_2)b_m} \left(\frac{1}{v - b_m \cdot r_1} - \frac{1}{v - b_m \cdot r_2} \right) \quad (\text{II.61})$$

L'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'écart du mélange vaut d'après (II.58) :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v \left[\frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{(r_1 - r_2)b_m} \left(\frac{1}{v - b_m \cdot r_1} - \frac{1}{v - b_m \cdot r_2} \right) - \frac{R \cdot T}{v} \right] dv \quad (\text{II.62})$$

soit :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v}{v - b_m} \right) - \frac{a_m}{(r_1 - r_2)b_m} \ln \left(\frac{v - b_m \cdot r_2}{v - b_m \cdot r_1} \right) \quad (\text{II.63})$$

Idem, pour le corps pur :

$$a_i^{\text{éc}}(T, v_i^*) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v_i^*}{v_i^* - b_i} \right) - \frac{a_i}{(r_1 - r_2)b_i} \ln \left(\frac{v_i^* - b_i \cdot r_2}{v_i^* - b_i \cdot r_1} \right) \quad (\text{II.64})$$

L'énergie de GIBBS molaire totale d'excès de la solution peut alors être déduite de la relation (II.52).

$$\begin{aligned} g^E(T, v, \mathbf{x}) &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v}{v - b_m} \right) - \frac{a_m}{(r_1 - r_2)b_m} \ln \left(\frac{v - b_m \cdot r_2}{v - b_m \cdot r_1} \right) \\ &\quad - R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^*}{v_i^* - b_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{(r_1 - r_2)b_i} \ln \left(\frac{v_i^* - b_i \cdot r_2}{v_i^* - b_i \cdot r_1} \right) \\ &\quad - R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v}{v_i^*} \right) + P(T, v, \mathbf{x}) \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i^* \right) \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

qui se réarrange en :

$$\begin{aligned}
 \frac{g^E}{R \cdot T} &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) \\
 &+ \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v_i^* - b_i \cdot r_2}{v_i^* - b_i \cdot r_1}\right) - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v - b_m \cdot r_2}{v - b_m \cdot r_1}\right) \right] \\
 &+ \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i^* \right)
 \end{aligned}
 \tag{II.66}$$

Remarque : cas des équations de l'ensemble principal pour lesquelles r_1 et r_2 sont simultanément nuls (équations de VAN DER WAALS et CLAUSIUS par exemple) :

Dans ce cas, l'intégration de l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'écart amène :

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{v}{v - b_m}\right) - \frac{a_m}{v}
 \tag{II.67}$$

L'énergie de GIBBS molaire totale d'excès s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \frac{g^E}{R \cdot T} &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) \\
 &+ \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{R \cdot T \cdot v_i^*} - \frac{a_m}{R \cdot T \cdot v} \\
 &+ \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i^* \right)
 \end{aligned}
 \tag{II.68}$$

II.4.7 Mise au point d'une règle de mélange à partir d'un modèle d'énergie de GIBBS d'excès pour les phases liquides basse pression

■ Présentation des modèles de g^E pour les phases liquides basse pression :

Lorsque la méthode $\gamma - \varphi$ de calcul des équilibres entre phases fluides, est utilisée, il est nécessaire de disposer d'une équation d'état pour représenter la phase vapeur et d'un modèle de g^E (énergie de GIBBS molaire totale d'excès) pour représenter la phase liquide. En effet, les relations d'équilibre liquide-vapeur s'écrivent alors :

$$P \cdot y_i \cdot \frac{\varphi_{i, \text{gaz}}(T, P, \mathbf{y})}{\varphi_i^*(T, P_i^s(T))} \exp\left(\frac{1}{R \cdot T} \int_P^{P_i^s(T)} v_{i, \text{liq}}^*(T, P) \cdot dP\right) = P_i^s(T) \cdot x_i \cdot \gamma_{i, \text{liq}}(T, P, \mathbf{x}), \quad i \in \llbracket 1; n_c \rrbracket
 \tag{II.69}$$

Les coefficients de fugacité sont estimés par l'équation d'état tandis que le coefficient $\gamma_{i, \text{liq}}$, appelé *coefficient d'activé* se calcule à partir de l'expression de g^E : $R \cdot T \cdot \ln \gamma_{i, \text{liq}} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$.

Ce type d'approche n'est utilisée que dans un domaine sur lequel la température et la pression sont inférieures aux plus petites températures et pressions critiques des corps purs (il faut pouvoir définir $P_i^s(T)$ pour chaque constituant du mélange). Par conséquent, la méthode $\gamma - \varphi$ n'est

en général employée que pour des pressions faibles à modérées (typiquement $P \in [0; 30 \text{ bar}]$). Sur ces domaines, le liquide peut généralement être considéré incompressible. Pour cette raison, tous les modèles d'énergie de GIBBS d'excès mis au point pour les méthodes $\gamma - \varphi$ sont exclusivement fonction de la composition et de la température **mais pas de la pression**.

A titre d'exemple, on cite quelques modèles de g^E pour les mélanges binaires, parmi les plus courants :

- **Modèle de MARGULES à 1 paramètre :**

C'est le plus simple possible. Il s'écrit :

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = A(T) \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (\text{II.70})$$

- **Modèle de MARGULES à 2 paramètres :**

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 [A_{21}(T)x_1 + A_{12}(T)x_2] \quad (\text{II.71})$$

- **Modèle de VAN LAAR (1910) :**

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \frac{A_{12}(T) \cdot A_{21}(T)}{A_{12}(T)x_1 + A_{21}(T)x_2} \quad (\text{II.72})$$

- **Modèle de SCATCHARD-HILDEBRAND (1931) :**

δ_i est le paramètre de solubilité du constituant i .

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{x_1 v_1^* x_2 v_2^* (\delta_1 - \delta_2)^2}{R \cdot T \cdot (v_1^* x_1 + v_2^* x_2)} \quad (\text{II.73})$$

- **Modèle de FLORY-HUGGINS (1941) :**

Ce modèle est souvent utilisé pour les solutions de polymères.

v_0 est un volume molaire de référence. r_1 et r_2 sont les paramètres qui dépendent de la température.

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{v_0 (\delta_1 - \delta_2)^2}{R \cdot T} \phi_1 \phi_2 (x_1 r_1 + x_2 r_2) + x_1 \ln \left(\frac{x_1}{\phi_1} \right) + x_2 \ln \left(\frac{x_2}{\phi_2} \right), \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{II.74})$$

- **Modèle de WILSON (1964) :**

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^2 x_j \cdot \Lambda_{ij}(T) \right), \quad \Lambda_{ii} = 1 \quad (\text{II.75})$$

- **Modèle N.R.T.L. (non-random two-liquid) (1968) :**

$$\frac{g^E(T, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\sum_{j=1}^2 x_j \cdot \tau_{ji}(T) \cdot \exp[-\alpha_{ji}(T) \cdot \tau_{ji}(T)]}{\sum_{\ell=1}^2 x_\ell \cdot \exp[-\alpha_{\ell i}(T) \cdot \tau_{\ell i}(T)]}, \quad \alpha_{ii} = \tau_{ii} = 0 \quad (\text{II.76})$$

• **Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) (1975) :**

L'énergie de GIBBS molaire totale est la somme d'un terme athermique (ou combinatoire) qui tient compte de la taille et de la forme des molécules, et d'un terme résiduel (au sens d'écart à l'athermicité) qui tient compte des interactions moléculaires :

$$g^E(T, \mathbf{x}) = g_{\text{ath}}^E(T, \mathbf{x}) + g_{\text{rés}}^E(T, \mathbf{x}) \quad (\text{II.77})$$

avec :

$$\begin{cases} \frac{g_{\text{ath}}^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^2 q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \\ \frac{g_{\text{rés}}^E}{R \cdot T} = - \sum_{i=1}^2 q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^2 \theta_j \tau_{ij} \right) \end{cases} \quad (\text{II.78})$$

- φ_i est la fraction volumique du constituant i définie par : $\varphi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_{j=1}^2 x_j \cdot r_j}$.
- r_i est une mesure du volume de la molécule i . C'est un nombre sans dimension car les volumes sont exprimés par rapport au volume du méthane.
- θ_i est la fraction de surface du constituant i : $\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_{j=1}^2 x_j \cdot q_j}$.
- q_i est une mesure de la surface de la molécule i (nombre sans dimension car rapporté à la surface du méthane).
- z est l'indice de coordination du quasi-réseau sur lequel sont supposées réparties les molécules. On pose $z = 10$.
- τ_{ij} est défini par : $\tau_{ij} = \exp \left(\frac{A_{ij}}{R \cdot T} \right)$ où les A_{ij} sont les paramètres du modèle.

N.B. : une solution athermique est en général définie comme une solution pour laquelle $h^E = 0$. Or, $h^E = g^E - T(\partial g^E / \partial T)_{P, \mathbf{x}}$, donc si $h^E = 0$, l'énergie de GIBBS d'une solution athermique s'écrit : $g^E = T \cdot f(\mathbf{x})$, ce qui est cohérent avec l'écriture de g_{ath}^E .

• **Modèle UNIFAC (UNIversal Function for Activity Coefficients) (1975) :**

La méthode UNIFAC est une méthode de contributions de groupes, c'est-à-dire, qu'elle ne nécessite pas l'ajustement de coefficients sur des données expérimentales. C'est la version prédictive de la méthode UNIQUAC. Comme précédemment, les énergies de GIBBS molaires d'excès sont la somme d'un terme athermique (ou combinatoire) et d'un terme résiduel :

$$g^E(T, \mathbf{x}) = g_{\text{ath}}^E(T, \mathbf{x}) + g_{\text{rés}}^E(T, \mathbf{x}) \quad (\text{II.79})$$

★ Le terme athermique est **le même** que celui de la méthode UNIQUAC [voir équation (II.78)]. Les volumes r_i et les surfaces q_i des molécules sont calculés à partir des volumes et des surfaces des groupes constituant ces molécules. Pour une molécule i , on a :

$$\begin{cases} r_i = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_k^{(i)} \cdot R_k \\ q_i = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_k^{(i)} \cdot Q_k \end{cases} \quad (\text{II.80})$$

où N_g est le nombre total de groupes définis par la méthode (en 1987, UNIFAC possédait 89 groupes), $\nu_k^{(i)}$ est le nombre de groupes de type k dans la molécule i , R_k et Q_k sont resp. des mesures du volume et de la surface du groupe k (valeurs tabulées par les auteurs de la méthode).

★ Le terme résiduel quant à lui, est estimé à partir de la formule suivante :

$$\begin{cases} g_{\text{rés}}^E = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \gamma_{i,\text{rés}} \\ \ln \gamma_{i,\text{rés}} = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_k^{(i)} \cdot \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \end{cases} \quad (\text{II.81})$$

Dans cette équation, Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans la solution étudiée, $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans une solution contenant le constituant i pur.

Le coefficient Γ_k se calcule à partir de l'expression suivante qui dérive du modèle UNIQUAC :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{N_g} \theta_j \cdot \Psi_{jk} \right) - \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\theta_j \cdot \Psi_{kj}}{\sum_{\ell=1}^{N_g} \theta_\ell \Psi_{\ell j}} \right] \quad (\text{II.82})$$

où θ_j désigne la fraction de surface du groupe j dans le mélange considéré (on note X_k , la fraction molaire du groupe k dans le mélange) :

$$\theta_j = \frac{Q_j \cdot X_j}{\sum_{k=1}^{N_g} Q_k \cdot X_k} \quad \text{et} \quad X_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \nu_k^{(i)}}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \sum_{j=1}^{N_g} \nu_j^{(i)}} \quad (\text{II.83})$$

L'interaction en solution des groupes j et k est caractérisée par le coefficient : $\Psi_{jk} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right)$. Les valeurs des a_{mn} sont tabulées par les auteurs.

De même :

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{N_g} \theta_j^{(i)} \cdot \Psi_{jk} \right) - \sum_{j=1}^{N_g} \frac{\theta_j^{(i)} \cdot \Psi_{kj}}{\sum_{\ell=1}^{N_g} \theta_\ell^{(i)} \Psi_{\ell j}} \right] \quad (\text{II.84})$$

où $\theta_j^{(i)}$ désigne la fraction de surface du groupe j dans une solution de i pur (on note $X_k^{(i)}$, la fraction molaire du groupe k dans une solution de i pur) :

$$\theta_j^{(i)} = \frac{Q_j \cdot X_j^{(i)}}{\sum_{k=1}^{N_g} Q_k \cdot X_k^{(i)}} \quad \text{et} \quad X_k^{(i)} = \frac{\nu_k^{(i)}}{\sum_{j=1}^{N_g} \nu_j^{(i)}} \quad (\text{II.85})$$

■ Utilisation des modèles de g^E pour fabriquer une règle de mélange :

La plupart des modèles de g^E reposent sur des bases théoriques [22].

A titre d'exemple, VAN LAAR a dérivé son modèle de l'équation d'état de VAN DER WAALS. La remarque ci-après l'illustre.

Remarque : déduction du modèle de VAN LAAR des systèmes binaires à partir de l'équation d'état de VAN DER WAALS.

Considérons l'expression du g^E à partir de l'équation de VAN DER WAALS donnée par l'équation (II.68).

• On commence par supposer que le volume d'excès est nul [ce qui revient à supposer que g^E ne dépend pas de la pression puisque $v^E = (\partial g^E / \partial P)_{T, \mathbf{x}}$].

Par conséquent, $v = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot v_i^*$.

• On cherche à établir un modèle pour décrire une phase liquide (i.e. une phase condensée). VAN LAAR suppose donc que les volumes molaires sont égaux aux covolumes (ce qui en toute rigueur n'est vérifié que pour des pressions infinies) : $v \simeq b_m$ et $v_i^* \simeq b_i$.

On peut montrer que dans ce cas : $\lim_{\substack{v \rightarrow b_m \\ v_i^* \rightarrow b_i}} \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^* - b_i}{v - b_m} \right) = 0$. On notera au passage que

l'hypothèse de VAN LAAR implique la nullité de l'entropie d'excès (ce qui revient à supposer que g^E ne dépend pas de la température) :

$$s^E(T, v, \mathbf{x}) = -(\partial g^E / \partial T)_{P, \mathbf{x}} = -R \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i^* - b_i}{v - b_m} \right) = 0$$

Le modèle de VAN LAAR est donc un modèle pour des solutions régulières qui sont par définition des solutions pour lesquelles $s^E = 0$.

g^E s'écrit alors : $g^E = \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \cdot a_i}{b_i} - \frac{a_m}{b_m}$.

• On suppose à présent une règle de mélange linéaire pour le paramètre b_m de l'équation d'état : $b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2$ et quadratique pour le paramètre a_m : $a_m = a_1 x_1^2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} + a_2 x_2^2$.

• Finalement :

$$g^E(\mathbf{x}) = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

qui est similaire à l'équation (II.72) de VAN LAAR.

Plus tard, SCATCHARD et HILDEBRAND ont également déduit leur modèle de g^E de l'équation de VAN DER WAALS. L'équation de FLORY-HUGGINS dérive également de cette équation.

Les modèles de g^E dits de composition locale (WILSON, N.R.T.L., UNIQUAC, etc.) reposent eux sur l'utilisation de la loi de distribution de BOLTZMANN.

Au fur et à mesure des années, les modèles d'énergie de GIBBS d'excès se sont perfectionnés.

Pour construire des règles de mélange, HURON et VIDAL ont imaginé en 1979 utiliser ces modèles de g^E spécifiques aux basses pressions.

Leur idée consistait à confronter les expressions des énergies de GIBBS molaires des modèles basse pression à celles obtenues à partir de l'équation d'état cubique afin d'en déduire la forme des paramètres a_m et b_m .

Le problème principal qui se posait à eux venait du fait que les modèles de g^E ne dépendent que de la température et de la composition [$g^E(T, \mathbf{x})$] (ils ne dépendent pas de la pression) tandis que l'expression du g^E à partir d'une équation d'état dépend de la température T , de la composition \mathbf{x} et du volume molaire v de la phase. **Pour raccorder ces deux modèles, il était donc nécessaire de fixer le volume molaire (ou de manière équivalente, la pression) dans l'expression de l'équation d'état.** Ceci fait, les deux expressions de g^E , d'une part par un

modèle de g^E , d'autre part par l'équation d'état, pouvaient être égalées.

De nombreux auteurs ont par la suite suivi ce chemin pour construire de nouvelles règles de mélange. Certains d'entre eux proposent pour raccorder les modèles, de faire tendre la pression vers l'infini (c'est le cas de HURON et VIDAL par exemple). D'autres proposent de faire tendre la pression vers zéro (c'est par exemple, le cas de MICHELSEN puis de DAHL et MICHELSEN qui ont mis au point les règles de mélange MHV-1 et MHV-2).

On notera qu'un article de revue assez complet a été écrit sur ce sujet par Robert A. HEIDEMANN [23] en 1996.

II.4.8 Règle de mélange de HURON-VIDAL : état de référence à pression infinie

HURON et VIDAL [24, 25] ont choisi, pour supprimer le volume molaire de l'expression (II.66) du g^E d'une équation cubique, de prendre comme état de référence **le fluide sous pression infinie**. Pour justifier cet état de référence, les auteurs expliquent que les phases liquides sont des phases condensées incompressibles (i.e. dont les propriétés ne dépendent pas de la pression). En se plaçant sous pression infinie, ils possèdent la garantie de décrire nécessairement une phase liquide.

Lorsque $P \rightarrow +\infty$, on a de manière équivalente : $v \rightarrow b_m$ et $v_i^* \rightarrow b_i$.

D'après l'équation (II.66), l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès peut être décomposée en trois termes :

$$\frac{g^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{g_1^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} + \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} + \frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \quad (\text{II.86})$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{g_1^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) \\ \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v_i^* - b_i \cdot r_2}{v_i^* - b_i \cdot r_1}\right) - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v - b_m \cdot r_2}{v - b_m \cdot r_1}\right) \right] \\ \frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i^* \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.87})$$

■ Etude du terme $g_1^E/(RT)$:

L'équation d'état (II.60) peut se réarranger en :

$$\frac{P \cdot (v - b_m)}{R \cdot T} = 1 - \frac{a_m \cdot (v - b_m)}{R \cdot T \cdot (v - r_1 \cdot b_m)(v - r_2 \cdot b_m)} \quad (\text{II.88})$$

ou de manière équivalente :

$$v - b_m = \frac{R \cdot T}{P} \left[1 - \frac{a_m \cdot (v - b_m)}{R \cdot T \cdot (v - r_1 \cdot b_m)(v - r_2 \cdot b_m)} \right] \quad (\text{II.89})$$

De même, pour le corps pur i :

$$v_i^* - b_i = \frac{R \cdot T}{P} \left[1 - \frac{a_i \cdot (v_i^* - b_i)}{R \cdot T \cdot (v_i^* - r_1 \cdot b_i)(v_i^* - r_2 \cdot b_i)} \right] \quad (\text{II.90})$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left[1 - \frac{a_i \cdot (v_i^* - b_i)}{R \cdot T \cdot (v_i^* - r_1 \cdot b_i)(v_i^* - r_2 \cdot b_i)} \right] \\ &\quad - \ln \left[1 - \frac{a_m \cdot (v - b_m)}{R \cdot T \cdot (v - r_1 \cdot b_m)(v - r_2 \cdot b_m)} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.91})$$

Et lorsque la pression tend vers l'infini (i.e. $v \rightarrow b_m$ et $v_i^* \rightarrow b_i$) :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \left[\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) \right] = 0 \quad (\text{II.92})$$

et donc :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{g_1^E}{R \cdot T} = 0 \quad (\text{II.93})$$

■ **Etude du terme $g_2^E/(RT)$:**

Sa limite est immédiate lorsque $P \rightarrow +\infty$ (i.e. $v \rightarrow b_m$ et $v_i^* \rightarrow b_i$) :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{g_2^E}{R \cdot T} = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right) \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \right] \quad (\text{II.94})$$

■ **Etude du terme $g_3^E/(RT)$:**

De l'équation (II.88), on déduit que lorsque $P \rightarrow \infty$ (i.e. $v \rightarrow b_m$) :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P \cdot (v - b_m)}{R \cdot T} = 1 \quad (\text{II.95})$$

Idem, pour le corps pur :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P \cdot (v_i^* - b_i)}{R \cdot T} = 1 \quad (\text{II.96})$$

g_3^E peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \cdot \left[v - b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot (v_i^* - b_i) + b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \right] \quad (\text{II.97})$$

Par ailleurs, les auteurs choisissent une règle de mélange linéaire sur le paramètre b_m :

$$b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \quad (\text{II.98})$$

Donc :

$$\frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \cdot \left[v - b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot (v_i^* - b_i) \right] \quad (\text{II.99})$$

Il s'ensuit, d'après (II.95), (II.96) et (II.99) que :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{g_3^E}{R \cdot T} = 0 \quad (\text{II.100})$$

■ Expression de $g^E/(RT)$ sous pression infinie :

L'énergie de GIBBS sous pression infinie s'écrit, d'après (II.87), (II.93), (II.94) et (II.100) :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{g^E}{R \cdot T} = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right) \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \right] \quad (\text{II.101})$$

Remarque : une règle de mélange linéaire sur le paramètre b_m conduit à un volume d'excès nul sous pression infinie :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} v^E = b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i = 0 \quad (\text{II.102})$$

On remarquera également que les énergies de GIBBS molaire totale d'excès et de HELMHOLTZ molaire totale d'excès sont égales sous pression infinie.

En effet : $g^E = a^E + P \cdot v^E$, et d'après (II.87) et (II.100) : $\lim_{P \rightarrow +\infty} P \cdot v^E = 0$. Donc :

$$\lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{g^E}{R \cdot T} = \lim_{P \rightarrow +\infty} \frac{a^E}{R \cdot T} = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right) \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \right] \quad (\text{II.103})$$

On note : $g_\infty^E = \lim_{P \rightarrow +\infty} g^E$ et $C = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right)$.

L'équation (II.103) peut se réécrire :

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{C} \quad (\text{II.104})$$

L'équation (II.104) constitue l'expression de la **règle de mélange de HURON et VIDAL**. Elle permet de déduire la forme du paramètre a_m de l'expression de g_∞^E (on rappelle que b_m est une fonction linéaire des b_i).

Les valeurs du paramètre C des équations d'état de VAN DER WAALS, REDLICH-KWONG et PENG-ROBINSON sont données dans le tableau II.2.

Equation	C
VAN DER WAALS ou CLAUSIUS	1
REDLICH-KWONG (ou REDLICH-KWONG-SOAVE)	$\ln 2 \simeq 0,6931$
PENG-ROBINSON	$\frac{\sqrt{2}}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \simeq 0,6232$

TABLE II.2 – Valeurs du paramètre C de la règle de mélange de HURON-VIDAL

N.B. : Pour calculer la valeur du paramètre C avec les équations de VAN DER WAALS ou CLAUSIUS, il est nécessaire de prendre la limite de l'expression $\frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right)$ quand $(r_1, r_2) \rightarrow (0, 0)$. Ceci est détaillé dans la remarque qui suit.

Remarque : Calcul de la valeur du paramètre C pour les équations de VAN DER WAALS et CLAUSIUS :

On pose $X = 1 - r_1$ et $Y = \frac{1 - r_2}{1 - r_1}$. Par ailleurs : $\begin{cases} r_1 \rightarrow 0 \\ r_2 \rightarrow 0 \end{cases} \iff \begin{cases} X \rightarrow 1 \\ Y \rightarrow 1 \end{cases}$. Dans ces conditions :

$$\lim_{\substack{r_1 \rightarrow 0 \\ r_2 \rightarrow 0}} \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right) = \lim_{\substack{X \rightarrow 1 \\ Y \rightarrow 1}} \frac{1}{X} \cdot \frac{\ln Y}{Y - 1} = \lim_{X \rightarrow 1} \frac{1}{X} \times \lim_{Y \rightarrow 1} \frac{\ln Y}{Y - 1} = 1 \times \ln'(1) = 1$$

Le modèle choisi pour g_∞^E peut être n'importe lequel des modèles de g^E de la littérature (MARGULES, VAN LAAR, WILSON, N.R.T.L., etc.)

Le nombre de paramètres ajustables dans le modèle est donc le nombre de paramètres contenus dans le modèle choisi pour g_∞^E .

A titre d'exemple, si l'on considère un système binaire et que l'on choisit d'utiliser le modèle de WILSON :

$$\frac{g_\infty^E}{R \cdot T} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) \quad (\text{II.105})$$

il y aura exactement deux paramètres (Λ_{12} et Λ_{21}) non fixés par le modèle (i.e. deux degrés de liberté). Ces paramètres peuvent être éventuellement ajustés sur des données expérimentales.

N.B. : HURON et VIDAL ont également montré [24] qu'à partir de n'importe quel modèle de g_∞^E , il était possible de retrouver les règles de mélange de VAN DER WAALS en choisissant des paramètres du modèle de g^E appropriés.

Par exemple, en choisissant une expression de g_∞^E proche de celle du modèle N.R.T.L. :

$$\frac{g_\infty^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot G_{ji} \cdot C_{ji}}{\sum_{k=1}^{n_c} x_k \cdot G_{ki}}, \quad \text{avec : } \begin{cases} C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} \\ G_{ji} = b_j \cdot \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{R \cdot T} \right) \end{cases} \quad (\text{II.106})$$

les règles de mélanges classiques peuvent être retrouvées en prenant :

$$\begin{cases} \alpha_{ij} = 0 \\ g_{ii} = -C \times a_i / b_i \\ g_{ji} = -2 \frac{\sqrt{b_i \cdot b_j}}{b_i + b_j} \sqrt{g_i \cdot g_j} (1 - k_{ij}) \end{cases} \quad (\text{II.107})$$

II.4.9 Règles de HURON-VIDAL modifiées : état de référence à pression nulle

L'un des problèmes posés par l'état de référence à pression infinie est de ne pas faire coïncider les résultats d'une méthode $\gamma - \varphi$ avec ceux obtenus par une méthode $\varphi - \varphi$ dotée de règles de mélange à pression infinie et utilisant le même modèle de g^E que celui de la méthode $\gamma - \varphi$.

En réalité, les modèles de g^E sont établis pour représenter correctement les basses pressions et c'est en général aux alentours de la pression atmosphérique que leurs paramètres sont ajustés.

Comme le modèle de g^E et l'équation d'état ne correspondent qu'à pression infinie, ils divergent aux faibles pressions.

Ces règles de mélange ne permettent donc pas d'utiliser les valeurs empiriques des paramètres des modèles de g^E directement dans l'équation d'état. Il est en général nécessaire de les réajuster,

ce qui ne s'avère guère pratique.

De cette constatation s'est affirmée l'idée d'une alternative aux règles de mélange de HURON-VIDAL : **utiliser un état de référence à pression nulle permettant de mieux faire coïncider modèle de g^E sous basse pression et équation d'état.**

Dans cette approche, on cherche donc à identifier l'énergie de GIBBS d'excès g^E d'une phase liquide sous pression nulle avec celle calculée par un modèle de g^E de la littérature permettant de représenter un liquide incompressible. Bien entendu, cette identification ne peut être réalisée que si l'équation d'état permet de calculer une racine liquide à la pression de référence. Cependant, sous pression nulle, une équation d'état ne permet pas de définir un état liquide stable ; elle permet seulement de définir un état liquide métastable. C'est donc par défaut, cet état liquide hypothétique qui est considéré dans les règles de mélange sous pression nulle.

Ce type de règle de mélange a été proposé pour la première fois en 1990 par Michael MICHELSEN [26]. Le paragraphe qui suit explique la démarche qu'il a suivie.

Sous pression nulle, l'équation (II.66) s'écrit :

$$\frac{g^E(T, v, \mathbf{x})}{R \cdot T} \underset{P \rightarrow 0}{\widetilde{P}} \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) + \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v_i^* - b_i \cdot r_2}{v_i^* - b_i \cdot r_1}\right) - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{v - b_m \cdot r_2}{v - b_m \cdot r_1}\right) \right] \quad (\text{II.108})$$

On introduit à présent les compacités⁵ $\eta = \frac{b_m}{v}$ et $\eta_i = \frac{b_i}{v_i^*}$:

$$\boxed{\frac{g^E(T, \eta, \mathbf{x})}{R \cdot T} \underset{P \rightarrow 0}{\widetilde{P}} \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln\left(\frac{1 - \eta_i}{\eta_i}\right) - \ln\left(\frac{1 - \eta}{\eta}\right) + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln\left(\frac{b_i}{b_m}\right) + \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i \cdot a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{1 - \eta_i \cdot r_2}{1 - \eta_i \cdot r_1}\right) - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \ln\left(\frac{1 - \eta \cdot r_2}{1 - \eta \cdot r_1}\right) \right]} \quad (\text{II.109})$$

Sous pression nulle, l'équation d'état des mélanges (II.60) s'écrit :

$$P = 0 = \frac{R \cdot T \cdot \eta}{b_m(1 - \eta)} - \frac{a_m \eta^2}{b_m^2(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)} \quad (\text{II.110})$$

On note $\Gamma = \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T}$. L'équation précédente devient :

$$0 = \frac{1}{1 - \eta} - \frac{\Gamma \eta}{(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)} \quad (\text{II.111})$$

En réduisant les fractions au même dénominateur, il vient :

$$\eta^2(r_1 r_2 + \Gamma) - \eta(r_1 + r_2 + \Gamma) + 1 = 0 \quad (\text{II.112})$$

Le discriminant de cette équation du second degré (à r_1 , r_2 et Γ fixés) vaut :

$$\Delta = (r_1 + r_2 + \Gamma)^2 - 4(r_1 r_2 + \Gamma) \quad (\text{II.113})$$

5. *packing fractions* en anglais.

Si $\Delta \geq 0$, alors la plus grande racine de cette équation (i.e. la racine liquide sous pression nulle, notée η_0) est positive et s'écrit :

$$\eta_0 = \frac{r_1 + r_2 + \Gamma + \sqrt{(r_1 + r_2 + \Gamma)^2 - 4(r_1 r_2 + \Gamma)}}{2(r_1 r_2 + \Gamma)} \quad (\text{II.114})$$

On prouve ainsi que η ne dépend que de la valeur de Γ (r_1 et r_2 étant des constantes de l'équation d'état) : $\eta = \eta_0(\Gamma)$.

Remarque n°1 sur la résolution de l'équation d'état sous pression nulle :

Lorsque l'on cherche à résoudre l'équation d'état sous pression nulle [voir équation (II.110)], on élimine d'office la seule racine physiquement réaliste dans ces conditions : la racine gaz qui, elle, existe toujours et qui correspond à un volume molaire v infini ou à une compacité η nulle. On notera d'ailleurs que cette racine gaz est associée à une énergie de GIBBS d'excès nulle.

Pour établir les règles de mélange MHV, on ne s'intéresse donc qu'à une **racine liquide hypothétique sous pression nulle** (c'est-à-dire associée à des états non stables). Par conséquent, en utilisant cette approche, on peut écrire :

$$P \longrightarrow 0 \quad \text{mais} \quad v \not\rightarrow +\infty \quad \text{et} \quad \eta \not\rightarrow 0$$

Remarque n°2 sur l'existence de la racine η_0 :

La racine (II.114) n'existe qu'à la condition que le paramètre Δ soit positif ou nul. Δ peut s'écrire :

$$\Delta = \Gamma^2 + 2(r_1 + r_2 - 2)\Gamma + (r_1 + r_2)^2 - 4r_1 r_2 \quad (\text{II.115})$$

La racine positive de l'équation $\Delta = 0$ (à r_1 et r_2 fixés) vaut :

$$\Gamma_0 = -r_1 - r_2 + 2 + 2\sqrt{1 - r_1 - r_2 + r_1 r_2} \quad (\text{II.116})$$

On ne s'intéresse bien entendu qu'aux valeurs de $\Gamma > 0$. Δ sera donc positif si, et seulement si

$$\boxed{\Gamma \geq -r_1 - r_2 + 2 + 2\sqrt{1 - r_1 - r_2 + r_1 r_2}} \quad (\text{II.117})$$

Le tableau ci-après donne pour quelques équations cubiques, la valeur du paramètre Γ_0 en-dessous de laquelle on ne peut pas définir la fonction η_0 .

Equation	Γ_0
VAN DER WAALS	4
REDLICH-KWONG (ou REDLICH-KWONG-SOAVE)	$3 + 2\sqrt{2} \simeq 5,8284$
PENG-ROBINSON	$4 + 2\sqrt{2} \simeq 6,8284$

TABLE II.3 – Valeurs du paramètre $\Gamma_0 = a_m/(b_m \cdot R \cdot T)$ à partir desquelles, la résolution de l'équation d'état sous pression nulle possède des solutions réelles.

Passons à présent au cas du corps pur :

De même que pour les mélanges, pour le corps pur i sous pression nulle, on vérifie :

$$0 = \frac{1}{1 - \eta_i} - \frac{\Gamma_i \eta_i}{(1 - \eta_i \cdot r_1)(1 - \eta_i \cdot r_2)} \quad (\text{II.118})$$

Un raisonnement similaire au précédent permet de montrer que $\eta_i = \eta_0(\Gamma_i)$ (i.e. est seulement fonction de $\Gamma_i = \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T}$).

On définit à présent la fonction Q par :

$$Q(\Gamma) = -\ln\left(\frac{1-\eta}{\eta}\right) - \frac{\Gamma}{r_1 - r_2} \ln\left(\frac{1-\eta \cdot r_2}{1-\eta \cdot r_1}\right), \quad \text{avec : } \eta = \eta_0(\Gamma) \quad (\text{II.119})$$

De même :

$$Q(\Gamma_i) = -\ln\left(\frac{1-\eta_i}{\eta_i}\right) - \frac{\Gamma_i}{r_1 - r_2} \ln\left(\frac{1-\eta_i \cdot r_2}{1-\eta_i \cdot r_1}\right), \quad \text{avec : } \eta_i = \eta_0(\Gamma_i) \quad (\text{II.120})$$

L'équation (II.109) devient :

$$\frac{g^E(T, \eta, \mathbf{x})}{R \cdot T} \underset{P \rightarrow 0}{\simeq} Q(\Gamma) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot Q(\Gamma_i) + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln\left(\frac{b_i}{b_m}\right) \quad (\text{II.121})$$

On désigne à présent par g_0^E , l'expression de l'énergie de GIBBS molaire totale d'excès sous pression nulle. Ainsi :

$$\boxed{\frac{g_0^E}{R \cdot T} = Q(\Gamma) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot Q(\Gamma_i) + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln\left(\frac{b_i}{b_m}\right)} \quad (\text{II.122})$$

Ainsi écrite, cette équation définit des **règles de mélange**. Il suffit pour les déterminer, de choisir un modèle de g^E parmi ceux de la littérature et de l'égaliser à g_0^E . Ensuite, $\Gamma = a_m / (b_m \cdot R \cdot T)$ peut être déterminé à partir de l'équation ci-dessus. En choisissant une expression pour le paramètre b_m (par exemple : $b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i$), les paramètres a_m et b_m sont alors entièrement connus.

Deux problèmes subsistent cependant qui viennent compliquer la mise en œuvre de ces règles :

- L'expression de g_0^E est implicite en Γ . Il faut a priori résoudre une équation avant d'obtenir la valeur de Γ .
- Les règles de mélange ne sont définies qu'à partir de certaines valeurs de Γ (cf. remarque n°2 page 174). Si Γ (ou Γ_i) devient trop faible, l'équation d'état sous pression nulle ne sera plus soluble et la capacité η (ou η_i) ne pourra alors plus être calculée.

On trace sur la figure II.5, les courbes représentatives de la fonction Q avec les équations cubiques de REDLICH-KWONG et PENG-ROBINSON.

Les deux courbes de la figure II.5 ont presque l'allure de droites. MICHELSEN [26] propose alors d'approximer la fonction Q par une fonction affine :

$$\begin{cases} Q(\Gamma) \simeq q_0 + q_1 \cdot \Gamma \\ Q(\Gamma_i) \simeq q_0 + q_1 \cdot \Gamma_i \end{cases} \quad (\text{II.123})$$

Ainsi fait, les règles de mélange se réécrivent :

$$\frac{g_0^E}{R \cdot T} = q_1 \left(\Gamma - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i \right) + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln\left(\frac{b_i}{b_m}\right) \quad (\text{II.124})$$

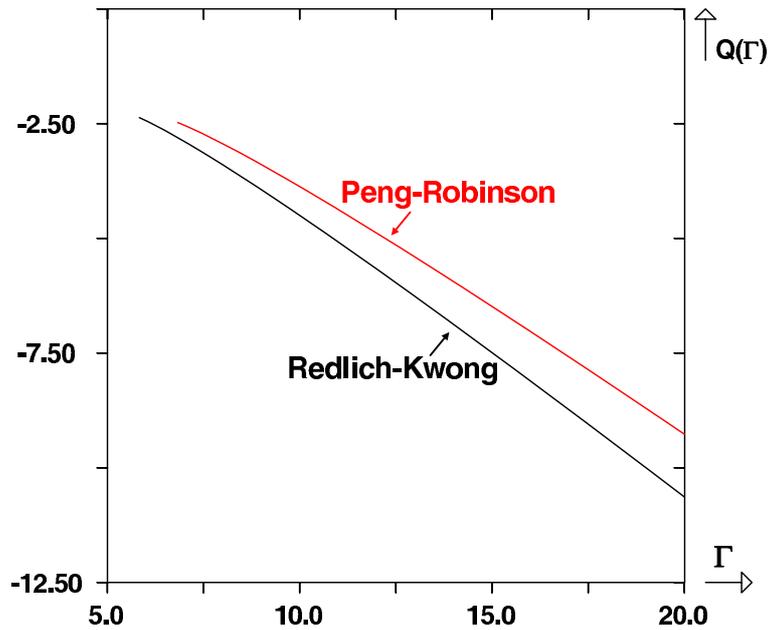


FIGURE II.5 – Allure de la fonction $Q(\Gamma)$ pour les équations de REDLICH-KWONG et PENG-ROBINSON.

d'où :

$$\Gamma = \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T} + \frac{1}{q_1} \left[\frac{g_0^E}{R \cdot T} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{b_i}{b_m} \right) \right] \quad (\text{II.125})$$

Les règles de mélange sont à présent **explicites** ce qui résout le premier problème. La valeur de q_1 peut être déterminée par régression linéaire de la fonction $Q(\Gamma)$. Dans ce cas, rien n'empêche d'extrapoler la règle de mélange au domaine sur lequel l'équation d'état sous pression nulle n'était plus soluble. Ceci résout le second problème.

L'équation (II.125) ressemblant assez fortement à la règle de HURON-VIDAL [équation (II.104)], MICHELSEN l'a appelée **MHV-1** (règle de mélange de HURON-VIDAL modifiée).

Si l'on effectue une régression linéaire sur la fonction $Q(\Gamma)$ pour l'équation d'état de REDLICH-KWONG sur le domaine $\Gamma \in [\Gamma_0, 20]$ (qui est un domaine de variation raisonnable pour Γ), on obtient : $q_1 = -0,593$ [26].

Si cette régression est menée à partir de l'équation de PENG-ROBINSON, on obtient : $q_1 = -0,524$ (d'après mes calculs).

Remarque importante : Signification des hypothèses simplificatrices.

Pour comprendre la signification physique de l'approximation faite sur la fonction Q , on revient à son expression :

$$Q(\Gamma) = -\ln \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right) - \frac{\Gamma}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1-\eta \cdot r_2}{1-\eta \cdot r_1} \right), \quad \text{avec : } \eta = \eta_0(\Gamma)$$

Supposer qu'elle peut s'écrire : $Q(\Gamma) \simeq q_0 + q_1 \cdot \Gamma$ (r_1 et r_2 étant constants), c'est donc supposer

que :

$$q_0 = -\ln\left(\frac{1-\eta}{\eta}\right) = \text{constante} \quad \text{et} \quad q_1 = \frac{-1}{r_1 - r_2} \ln\left(\frac{1-\eta \cdot r_2}{1-\eta \cdot r_1}\right) = \text{constante} \quad (\text{II.126})$$

Autrement dit, on fait l'hypothèse que la compacité $\eta = b_m/v$ sous pression nulle ne dépend pas de Γ et est une constante.

Autrement dit, quel que soit le mélange et quelle que soit sa température, sous pression nulle, ces règles de mélange imposent une compacité unique que l'on pourrait par conséquent appeler **compacité universelle sous pression nulle**.

Cette compacité sous pression nulle exprimée en fonction de q_1 vaut :

$$\eta = \frac{e^{q_1(r_2-r_1)} - 1}{r_1 \cdot e^{q_1(r_2-r_1)} - r_2} \quad (\text{II.127})$$

Dans le cas de l'équation de REDLICH-KWONG, elle vaut : $\eta \simeq 0,8094$.

Dans le cas de l'équation de PENG-ROBINSON, elle vaut : $\eta \simeq 0,8028$.

Compacité universelle et règles de mélange :

Comme nous venons de le voir, les règles de mélange MHV-1 impliquent l'existence d'une compacité unique (ou universelle) sous pression nulle.

Par ailleurs, toutes les équations d'état cubiques prévoient l'existence d'une compacité égale à un sous pression infinie ($P \rightarrow +\infty \iff \eta \rightarrow 1$).

Pour résumer, les équations d'état cubiques utilisées avec les règles de mélange de HURON-VIDAL prévoient l'existence d'une compacité universelle sous pression infinie.

Les équations d'état cubiques utilisées avec les règles de mélange MHV-1 prévoient l'existence de deux compacités universelles : une sous pression nulle et une sous pression infinie.

Utilisation d'une variante de MHV-1 dans le modèle PSRK :

Le modèle PSRK (équation de REDLICH-KWONG-SOAVE prédictive) est sorti en 1991 [27]. Les auteurs du modèle utilisent le principe de la règle de mélange MHV-1 mais considèrent une valeur de q_1 différente de celle proposée par MICHELSEN. La valeur qu'ils proposent est une valeur moyenne de données expérimentales de compacités de liquides bouillants sous pression atmosphérique. Ils obtiennent alors : $q_1 = -0,64663$, ce qui correspond à une compacité égale à $\eta = 0,9091$.

Extension de MHV-1 : mise au point de MHV-2 :

DAHL et MICHELSEN [28] ont proposé en 1990 une modification de la fonction Q initiale des règles de mélange MHV-1 permettant de les rendre plus précises :

$$Q(\Gamma) = q_0 + q_1\Gamma + q_2\Gamma^2 \quad (\text{II.128})$$

Pour l'équation de REDLICH-KWONG, les auteurs proposent : $q_1 = -0,478$ et $q_2 = -0,0047$.

Pour l'équation de PENG-ROBINSON, HUANG et SANDLER ont proposé en 1993 : $q_1 = -0,4347$ et $q_2 = -0,003654$.

Avec cette modification, les règles de mélange ne peuvent plus être directement déduites de l'équation (II.122) qui devient une équation implicite en Γ .

Pour accéder à Γ , l'équation (II.122) est une équation de degré 2 en Γ qu'il faut résoudre pour accéder aux règles de mélange.

HEIDEMANN explique [23] que grâce à cette nouvelle règle de mélange, il n'y a plus besoin de réajuster les paramètres des modèles de g^E qui peuvent être insérés directement dans l'équation d'état. Il constate cependant une perte de précision dans certains cas quand cette méthode est comparée à l'approche rigoureuse (avec résolution de l'équation d'état à pression nulle pour calculer la compacité).

II.4.10 Règle de mélange de WONG-SANDLER

Cette règle de mélange fut énoncée en 1992 [29]. Bien qu'elle se base sur les règles de mélange de HURON-VIDAL, les auteurs ont utilisé une approche particulière qui la classe à part.

WONG et SANDLER ont constaté que la règle de mélange de HURON-VIDAL ne permettait pas d'exprimer le second coefficient du viriel comme une fonction quadratique de la composition (alors que cette forme est prédite par la thermodynamique statistique).

Le second coefficient du viriel, noté B , se définit à partir de l'équation du viriel :

$$z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + o[(1/v)^2] \implies B = \lim_{v \rightarrow +\infty} [(z - 1)v] \quad (\text{II.129})$$

D'après l'équation (II.60) :

$$(z - 1)v = \frac{b_m \cdot v}{v - b_m} - \frac{a_m \cdot v^2}{R \cdot T \cdot (v - r_1 \cdot b_m)(v - r_2 \cdot b_m)} \quad (\text{II.130})$$

Ce second coefficient du viriel peut alors facilement être exprimé en fonction des paramètres a_m et b_m de l'équation d'état :

$$B = b_m - \frac{a_m}{R \cdot T} \quad (\text{II.131})$$

WONG et SANDLER ont cherché à corriger la règle de mélange de HURON-VIDAL afin de donner une forme quadratique au second coefficient du viriel.

Ils ont donc donné au coefficient Γ la même forme que celle que lui ont donnée HURON et VIDAL.

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i - \frac{g_\infty^E}{C \cdot R \cdot T} \quad \text{avec : } \begin{cases} \Gamma = \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T} \\ \Gamma_i = \frac{a_i}{b_i \cdot R \cdot T} \end{cases} \quad (\text{II.132})$$

Cependant, au lieu d'utiliser une règle de mélange linéaire de la composition pour le paramètre b_m , ils utilisent :

$$b_m \cdot (1 - \Gamma) = \underbrace{b_m - \frac{a_m}{R \cdot T}}_B = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot B_{ij} \quad (\text{II.133})$$

avec :

$$B_{ij} = \frac{1}{2} [b_i(1 - \Gamma_i) + b_j(1 - \Gamma_j)] \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.134})$$

Le coefficient B est alors nécessairement une forme quadratique de la composition.

Le coefficient d'interaction binaire k_{ij} peut être ajusté sur des données expérimentales.

Il est à noter que ces règles de mélange conduisent en général à de très bons résultats [22, chap. 6 : page 181], souvent meilleurs que ceux obtenus à partir des règles de mélange MHV-1 et MHV-2.

II.4.11 LCVM, une règle de mélange hybride

Suite aux travaux de HURON-VIDAL et de MICHELSEN, de nombreuses règles de mélange utilisant les états de référence à pression nulle ou infinie ont vu le jour. La règle de mélange *LCVM*⁶ présente l'originalité de tenter de coupler ces deux approches. Estimant que ni la règle de mélange de HURON-VIDAL, ni celle de MICHELSEN (MHV-1) n'étaient pleinement satisfaisantes, BOUKOUVALAS et al. [30] ont proposé d'exprimer le coefficient $\Gamma = a_m/(b_m \cdot R \cdot T)$ comme une combinaison linéaire du coefficient Γ issu de la règle de mélange de HURON-VIDAL (HV) et du coefficient Γ issu de la règle de mélange MHV-1.

La règle de mélange du modèle LCVM s'écrit donc :

$$\Gamma = \lambda \cdot \Gamma_{HV} + (1 - \lambda) \cdot \Gamma_{MHV-1} \quad (\text{II.135})$$

avec :

$$\begin{cases} \Gamma_{HV} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i - \frac{g^E}{C \cdot R \cdot T} \\ \Gamma_{MHV-1} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i + \frac{1}{q_1} \left[\frac{g^E}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \right] \end{cases} \quad (\text{II.136})$$

Pour compléter le modèle LCVM, les auteurs utilisent une équation d'état appelée équation de PENG-ROBINSON translaturée et modifiée *t-mPR*⁷ :

$$P = \frac{RT}{v + t - b_m} - \frac{a_m}{(v + t)(v + t + b_m) + b_m(v + t - b_m)} \quad (\text{II.137})$$

t est un paramètre de l'équation d'état permettant de corriger les volumes molaires calculés par l'équation d'état non translaturée (i.e. pour $t = 0$).

La fonction a_i du corps pur est évaluée pour les composés non polaires par une expression de type SOAVE. Pour les composés polaires, on utilise une expression de type MATHIAS-COPEMAN. Avec l'équation d'état *t-mPR*, les auteurs utilisent [30] les valeurs suivantes des paramètres dans les règles de mélange :

$$\begin{cases} C = 0,623 \\ q_1 = -0,52 \\ \lambda = 0,36 \end{cases} \quad (\text{II.138})$$

Le modèle de g^E utilisé est le modèle UNIFAC dans sa version originale.

De plus, les auteurs choisissent d'exprimer le coefficient b_m comme une combinaison linéaire des b_i :

$$b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \quad (\text{II.139})$$

Contrairement aux règles de mélange précédemment énoncées, le modèle LCVM ne possède pas une unique pression de référence (i.e. une pression à laquelle le modèle UNIFAC et l'équation d'état coïncident exactement). Comme expliqué par TZOUVARAS en 1994 [31], cette pression de référence dépend de la température et de la composition du mélange.

II.4.12 Règles de mélange des modèles VTPR et UMR-PR

VTPR⁸ [32,33] et UMR-PR⁹ [34] sont deux modèles récemment mis au point, très voisins l'un de l'autre qui témoignent de l'évolution des règles de mélange des équations d'état cubiques. Ces

6. *Linear Combination of Vidal and Michelsen (mixing rules)* en anglais.

7. *translated and modified Peng-Robinson (equation of state)* en anglais

8. *Volume Translated Peng-Robinson* en anglais.

9. *Universal Mixing Rule Peng-Robinson* en anglais.

deux règles de mélange utilisent le formalisme des règles de mélange MHV-1 :

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i + \frac{1}{q_1} \left[\frac{g^E}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \right] \quad (\text{II.140})$$

Pour les deux méthodes, le g^E s'inspire de celui du modèle UNIFAC. Dans le cas de la méthode UNIFAC, g^E peut être décomposé en un terme athermique (ou combinatoire) et un terme résiduel (au sens d'écart à l'athermicité) :

$$g^E = g_{\text{ath}}^E + g_{\text{rés}}^E \quad (\text{II.141})$$

Le terme athermique peut être exprimé comme la somme d'un terme de FLORY et d'un terme de forme :

$$\frac{g_{\text{ath}}^E}{R \cdot T} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 x_i \cdot \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right)}_{g_{\text{Flory}}^E} + \underbrace{\frac{z}{2} \sum_{i=1}^2 q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right)}_{g_{\text{Forme}}^E} \quad (\text{II.142})$$

N.B. : les quantités mises en jeu sont définies au paragraphe II.4.7 avec le modèle UNIQUAC. Afin de comprendre les similitudes et les différences des deux modèles, on les compare à l'aide du tableau suivant.

VTPR	UMR-PR
Règles de mélange	
<p>Les auteurs remarquent que les termes b_i/b_m et φ_i/x_i ont le même sens physique. Ils effectuent alors l'approximation :</p> $\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{b_i}{b_m} \right) \simeq g_{\text{Flory}}^E$ <p>Ils supposent également négligeable, le terme de forme devant le terme résiduel :</p> $g_{\text{Forme}}^E \ll g_{\text{rés}}^E$ <p>La règle de mélange (II.140) s'écrit donc :</p> $\Gamma = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i + \frac{1}{q_1} \left(\frac{g_{\text{rés}}^E}{R \cdot T} \right) \quad (\text{II.143})$	<p>Pour établir leur modèle, les auteurs cherchent parmi les différents termes des équations (II.140) et (II.142) ceux qui, s'ils étaient supprimés, permettraient d'améliorer le modèle. Ils concluent alors que les termes g_{Flory}^E dans (II.142) et $\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right)$ dans (II.140) doivent être éliminés.</p> <p>Ils obtiennent donc :</p> $\Gamma = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \Gamma_i + \frac{1}{q_1} \left(\frac{g_{\text{Forme}}^E + g_{\text{rés}}^E}{R \cdot T} \right) \quad (\text{II.144})$ <p>g_{Forme}^E est exprimée à partir du modèle UNIFAC.</p>

La partie résiduelle de g^E , i.e. $g_{\text{rés}}^E$, est exprimée à partir du modèle UNIFAC.

$$b_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad \text{avec} \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/s} + b_j^{1/s}}{2} \right)^s$$

$$s = \frac{4}{3} \quad \left| \quad s = 2$$

Les règles de mélange de ces deux modèles sont donc très proches l'une de l'autre.

Dans le tableau qui suit, on continue de définir chacun des modèles en présentant l'équation d'état et les fonction $a(T)$ des corps purs utilisées.

VTPR	UMR-PR
Equation d'état	
Equation de PENG-ROBINSON traduite :	
$P = \frac{RT}{v+t-b_m} - \frac{a_m}{(v+t)(v+t+b_m) + b_m(v+t-b_m)}$	
Fonction $a(T)$ des corps purs	
Expression de TWU, BLUCK, CUNNINGHAM	Expression de MATHIAS-COPEMAN

Enfin, les règles de mélange de ces modèles récents possèdent incontestablement l'empreinte marquée des travaux de HURON-VIDAL et de MICHELSEN.

On aborde par la suite les **règles de mélange à compacité constante** énoncées par PÉNELOUX et al. [35] en 1989. Les principes de base d'établissement de ces règles de mélange sont notablement différents de ceux énoncés jusqu'à présent. PÉNELOUX et al. se sont inspirés du modèle quasi-réticulaire, principalement dû à GUGGENHEIM (1952) pour le calcul des propriétés des mélanges liquides. On commence donc par énoncer très succinctement quelques résultats de cette théorie.

II.4.13 Modèle quasi-réculaire et approximation d'ordre zéro

Généralités :

Dans le modèle quasi-réculaire, les molécules sont supposées réparties sur un réseau de sites distribués dans l'espace. Parmi ces molécules, on distingue les monomères, qui occupent un seul site, les dimères, qui en occupent deux, les trimères, qui en occupent trois, etc. Les configurations réticulaires représentent les manières de répartir les différentes molécules sur le réseau. A chaque configuration est associée une énergie qui est la somme des énergies de contact entre les molécules (les interactions prises en compte sont celles d'un site et de ses proches voisins). L'énergie configurationnelle d'un système se calcule en considérant la configuration la plus probable.

Partant de ces principes, GUGGENHEIM a mis au point une théorie qui a été utilisée par la suite pour développer des modèles de g^E (citons par exemple les modèles UNIQUAC et UNIFAC).

Dans cette théorie, il introduit des grandeurs de mélange et d'excès, non pas à pression constante comme elle sont généralement définies, mais à **volume constant**.

Mélange à volume constant :

Les grandeurs de mélange à pression constante sont définies par :

$$Z^M(T, P, \mathbf{n}) = Z(T, P, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^{n_c} Z_i^*(T, P) \quad (\text{II.145})$$

Ce sont celles qui ont été utilisées jusqu'à présent.

Dans ce cas, le mélange possède un volume molaire v et une pression P tandis que le fluide pur possède un volume molaire v_i^* et une pression P .

Les grandeurs de mélange à volume constant sont définies par :

$$Z^{M,V}(T, V, \mathbf{n}) = Z(T, V, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^{n_c} Z_i^*(T, V_i) \quad (\text{II.146})$$

Dans ce type de mélange, la pression des corps purs et du mélange n'est pas la même.

Le mélange possède une pression P et un volume V . Chaque corps pur possède avant mélange, une pression $P_i \neq P$ et un volume V_i partiellement défini par la relation $V = \sum_{i=1}^{n_c} V_i$. V_i est le volume du constituant i dans l'état de référence adopté.

N.B. : on notera que les grandeurs de mélange idéal à pression constante ne dépendent pas de la pression. Par conséquent, elles sont égales aux grandeurs de mélange idéal à volume constant. On peut à présent définir les grandeurs d'excès à volume constant par la relation :

$$Z^{E,V}(T, V, \mathbf{n}) = Z^{M,V}(T, V, \mathbf{n}) - Z^{M,id}(T, \mathbf{n}) \quad (\text{II.147})$$

On établit à présent quelques relations entre les grandeurs de mélange à pression constante et les grandeurs de mélange à volume constant.

■ Cas général :

$$\begin{aligned}
 g^M - a^{M,V} &= \left[g(T,P,\mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot g_i^*(T,P) \right] - \left[a(T,v,\mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^*(T,v_i) \right] \\
 &= \underbrace{g(T,P,\mathbf{x}) - a(T,v,\mathbf{x})}_{P \cdot v} + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [a_i^*(T,v_i) - g_i^*(T,P)] \\
 &= P \cdot v + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [g_i^*(T,P_i) - g_i^*(T,P) - P_i \cdot v_i]
 \end{aligned}$$

Finalement :

$$g^M - a^{M,V} = P \cdot v + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \int_P^{P_i} v_i \cdot dP - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot P_i \cdot v_i \quad (\text{II.148})$$

■ Hypothèse liquide incompressible (i.e. les volumes ne dépendent pas de la pression) :

Dans ce cas l'équation (II.148) devient :

$$g^M - a^{M,V} = P \cdot v + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i \cdot (P_i - P) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot P_i \cdot v_i = P \cdot \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i \right)$$

 Par définition, $v^{M,V} = v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i = 0$. On obtient alors :

$$\boxed{g^M = a^{M,V}} \quad [\text{pour liquides incompressibles}] \quad (\text{II.149})$$

 De même, en écrivant que, $g^M = g^E + g^{M,id}$, que $a^{M,V} = a^{E,V} + a^{M,id}$ et sachant que $g^{M,id} = a^{M,id}$, on déduit :

$$\boxed{g^E = a^{E,V}} \quad [\text{pour liquides incompressibles}] \quad (\text{II.150})$$

Théorie de GUGGENHEIM et approximation d'ordre zéro :

L'approximation d'ordre zéro est une simplification du modèle quasi-réculaire. Dans ces conditions, l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'excès à volume constant peut s'écrire [35] comme la somme de deux contributions :

$$a^{E,V} = a_{ath}^{E,V} + a_{rés}^{E,V} \quad (\text{II.151})$$

 Le premier terme est appelé **terme athermique** (ou **combinatoire**). Il tient compte des effets dus aux différences de taille et de forme des molécules. Ce terme peut lui même être décomposé en deux termes : le terme de FLORY plus un terme de forme :

$$a_{ath}^{E,V} = a_{Flory}^{E,V} + a_{Forme}^{E,V}, \quad \text{avec : } \begin{cases} a_{Flory}^{E,V} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i}{v} \right) \\ a_{Forme}^{E,V} = R \cdot T \cdot \frac{z}{2} \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \end{cases} \quad (\text{II.152})$$

 Les quantités z , φ_i et θ_i sont définies pour le modèle UNIQUAC au paragraphe II.4.7. Le terme $a_{rés}^{E,V}$ de l'équation (II.151) est appelé **terme résiduel**.

N.B. : dans la théorie des solutions, le mot *résiduel* a un sens différent de celui de la théorie des équations d'état. Dans ce cas, il désigne l'écart à l'athermicité et non l'écart au gaz parfait. Le terme résiduel représente les effets des interactions moléculaires et prend la forme de la fonction d'excès de VAN LAAR :

$$a_{\text{rés}}^{E,V} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} q_i \cdot q_j \cdot x_i \cdot x_j \cdot \Phi_{ij}}{\sum_{i=1}^{n_c} q_j \cdot x_j} \quad (\text{II.153})$$

q_i est une mesure de la surface de la molécule i et Φ_{ij} représente une énergie dite d'interéchange.

II.4.14 Règles de mélange à compacité constante

Préambule :

Le but de cette partie est de dresser une écriture généralisée des équations d'état cubiques en incorporant à l'équation d'état des éléments de la théorie quasi-réculaire de GUGGENHEIM. Ceci fait, une expression des règles de mélange à compacité constante dans le cas des équations d'état cubiques de l'ensemble principal pourra être formulée.

Les deux éléments pris à la théorie des solutions pour parvenir au but fixé sont les suivants :

– **Hypothèse de compacité constante :**

la validité du modèle quasi-réculaire repose sur l'hypothèse que le réseau sur lequel sont placées les molécules ne subit pas de déformation pendant le processus de mélange, qui s'effectue alors à compacité constante :

$$\eta = \frac{b_m}{v} = \frac{b_i}{v_i} \quad (\text{II.154})$$

On notera que le volume v_i est ici le volume molaire du constituant i pur dans l'état de référence, avant mélange à compacité constante. Il ne doit pas être confondu avec le volume molaire v_i^* du constituant i pur à la même température et la même pression que le mélange.

– **Expression de l'énergie de HELMHOLTZ d'excès à volume constant :**

On suppose qu'elle suit le formalisme de l'équation (II.151).

Notation :

On note l'équation d'état cubique des mélanges sous la forme générale suivante (somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif) :

$$z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = z_{\text{rép}} + z_{\text{att}} = \frac{1}{1 - \eta} - \frac{f(T, \eta, \mathbf{x})}{b_m \cdot R \cdot T} \quad (\text{II.155})$$

Le but de ce qui suit est de déterminer l'expression de la fonction f en fonction de la fonction $a_{\text{rés}}^{E,V}$ pour ensuite parvenir à l'expression des règles de mélange à compacité constante. Pour davantage de clarté, la démonstration est divisée en quatre sous-parties .

On notera que le terme répulsif a été choisi assez classiquement :

$$z_{\text{rép}} = \frac{v}{v - b_m} = \frac{1}{1 - \eta}$$

Il aurait pu être choisi sous une forme encore plus générale ou plus complexe. Par souci de simplicité, ce ne sera pas le cas.

1] Ecriture générale d'une équation d'état en fonction de $a_{\text{rés}}^{E,V}$:

On a déjà établi précédemment l'expression générale de l'énergie de HELMHOLTZ molaire d'écart [cf. equation (II.58)].

$$a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v \left[P(T, v, \mathbf{x}) - \frac{R \cdot T}{v} \right] dv = R \cdot T \cdot \int_0^\eta \frac{z-1}{\eta} d\eta \quad (\text{II.156})$$

Par conséquent, en dérivant par rapport à η puis en réarrangeant cette équation, on obtient l'expression suivante de l'équation d'état :

$$\boxed{z = \frac{\eta}{R \cdot T} \left(\frac{\partial a^{\text{éc}}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}} + 1} \quad (\text{II.157})$$

De même, dans le cas d'un constituant i pur :

$$\boxed{z_i = \frac{\eta_i}{R \cdot T} \left(\frac{\partial a_i^{\text{éc}}}{\partial \eta_i} \right)_T + 1} \quad (\text{II.158})$$

Reste à présent à exprimer $\left(\frac{\partial a^{\text{éc}}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}}$ en fonction de $a_{\text{rés}}^{E,V}$. Pour y parvenir, on exprime d'abord l'énergie de HELMHOLTZ molaire totale d'excès à volume constant à partir des grandeurs d'écart : Par définition :

$$a^{E,V}(T, v, \mathbf{x}) = a(T, v, \mathbf{x}) - a^{\text{id},V}(T, v, \mathbf{x}) \quad (\text{II.159})$$

$$\text{avec : } a^{\text{id},V}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^*(T, v_i) + R \cdot T \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln x_i}_{a^{M, \text{id}}} \text{ et } v = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot v_i.$$

On fait ensuite apparaître les grandeurs d'écart au gaz parfait :

$$\begin{cases} a(T, v, \mathbf{x}) = a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) + a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) \\ a_i^*(T, v_i) = a_i^\bullet(T, v_i) + a_i^{\text{éc}}(T, v_i) \end{cases}$$

$$\text{D'après le théorème d'EULER : } a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \bar{a}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}).$$

Donc :

$$a^{E,V}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\bar{a}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a_i^\bullet(T, v_i)] + a^{\text{éc}}(T, v, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^{\text{éc}}(T, v_i) - R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln x_i$$

On peut montrer que :

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\bar{a}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a_i^\bullet(T, v_i)] = -R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v}{x_i \cdot v_i} \right)$$

Démonstration :

A T , v et v_i fixés, on définit les pressions : $P^\bullet = RT/v$ et $P_i^\bullet = RT/v_i$. On a :

$$\begin{cases} \bar{a}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) = \bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - P^\bullet \cdot \underbrace{\bar{v}_i^\bullet}_v = \bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - R \cdot T \\ a_i^\bullet(T, v_i) = g_i^\bullet(T, v_i) - P_i^\bullet \cdot v_i = g_i^\bullet(T, v_i) - R \cdot T \end{cases} \quad (\text{II.160})$$

$$\frac{\bar{a}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a_i^\bullet(T, v_i)}{P_i^\bullet} = \frac{\bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - g_i^\bullet(T, v_i)}{P_i^\bullet}$$

Par ailleurs :

$$\begin{aligned}
 \bar{g}_i^\bullet(T, v, \mathbf{x}) &= g_i^\bullet(T, P^\bullet) + R \cdot T \cdot \ln x_i \\
 &= g_i^\bullet(T, v_i) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P^\bullet}{P_i^\bullet} \right) + R \cdot T \cdot \ln x_i \\
 &= g_i^\bullet(T, v_i) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_i \cdot v_i}{v} \right)
 \end{aligned} \tag{II.161}$$

Des équations (II.160) et (II.161), on déduit l'égalité que l'on cherchait à prouver.

Finalement :

$$a^{E,V}(T, v, \mathbf{x}) = a^{\acute{e}c}(T, v, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^{\acute{e}c}(T, v_i) + R \cdot T \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i}{v} \right) \tag{II.162}$$

On introduit à présent un élément de la théorie du modèle quasi-réculaire :

$$a^{E,V} = R \cdot T \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \ln \left(\frac{v_i}{v} \right)}_{a_{Flory}^{E,V}} + a_{Forme}^{E,V} + a_{rés}^{E,V} \tag{II.163}$$

Cette équation comparée à la précédente amène :

$$a^{\acute{e}c}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^{\acute{e}c}(T, v_i) + a_{Forme}^{E,V} + a_{rés}^{E,V} \tag{II.164}$$

On suppose à présent que les fractions de surface θ_i et les fractions de volume φ_i de l'équation (II.152) peuvent être confondues. Il s'ensuit alors : $a_{Forme}^{E,V} = 0$.

Au final :

$$a^{\acute{e}c}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot a_i^{\acute{e}c}(T, v_i) + a_{rés}^{E,V} \tag{II.165}$$

En combinant les équations (II.157) et (II.165), il vient l'expression générale d'une équation d'état en fonction de $a_{rés}^{E,V}$:

$$\boxed{z = \frac{\eta}{R \cdot T} \left[\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \left(\frac{\partial a_i^{\acute{e}c}}{\partial \eta} \right)_T + \left(\frac{\partial a_{rés}^{E,V}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}} \right]} \tag{II.166}$$

2] Dédution de l'expression de f par confrontation des équations (II.155) et (II.166) :

En combinant ces deux équations, on obtient :

$$\frac{f(T, \eta, \mathbf{x})}{b_m} = \eta \cdot \left[\frac{R \cdot T}{1 - \eta} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \left(\frac{\partial a_i^{\acute{e}c}}{\partial \eta} \right)_T - \left(\frac{\partial a_{rés}^{E,V}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}} \right] \tag{II.167}$$

Par ailleurs, de la formule (II.59), on déduit :

$$\left(\frac{\partial a_i^{\acute{e}c}}{\partial \eta_i} \right)_T = \frac{R \cdot T}{\eta_i} \cdot (z_i - 1) \tag{II.168}$$

L'équation d'état des corps purs s'écrit, en vertu de l'équation (II.155) :

$$z_i = \frac{1}{1 - \eta_i} - \frac{f_i}{b_i \cdot R \cdot T}$$

Comme on suppose la compacité constante ($\eta_i = \eta$), on obtient :

$$\left(\frac{\partial a_i^{\text{éc}}}{\partial \eta} \right)_T = \frac{R \cdot T}{\eta} \cdot \left(\frac{1}{1 - \eta} - \frac{f_i}{b_i \cdot R \cdot T} - 1 \right) \quad (\text{II.169})$$

Finalement, l'équation (II.167) s'écrit :

$$\boxed{\frac{f(T, \eta, \mathbf{x})}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{f_i(T, \eta)}{b_i} - \eta \cdot \left(\frac{\partial a_{\text{rés}}^{E, V}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}}} \quad (\text{II.170})$$

3 Application de l'équation d'état généralisée aux équations d'état cubiques de l'ensemble principal :

Les équations d'état cubiques de l'ensemble principal peuvent être écrites sous la forme suivante [cf. équation (II.21)] :

$$z = \frac{1}{1 - \eta} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})}{b_m(\mathbf{x}) \cdot R \cdot T} \times \frac{\eta}{(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)} \quad (\text{II.171})$$

En identifiant cette équation avec l'équation (II.155), il vient :

$$f(T, \eta, \mathbf{x}) = a_m(T, \mathbf{x}) \times \frac{\eta}{(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)} \quad (\text{II.172})$$

On note : $Q'(\eta) = \frac{\eta}{(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)}$. On a alors :

$$\begin{cases} f(T, \eta, \mathbf{x}) &= a_m(T, \mathbf{x}) \times Q'(\eta) \\ f_i(T, \eta) &= a_i(T, \mathbf{x}) \times Q'(\eta) \end{cases} \quad (\text{II.173})$$

L'équation (II.170) devient :

$$\frac{a_m(T, \mathbf{x})}{b_m(\mathbf{x})} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - \frac{\eta}{Q'(\eta)} \cdot \left(\frac{\partial a_{\text{rés}}^{E, V}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (\text{II.174})$$

Le second terme de la partie droite de l'égalité ne dépend alors nécessairement que de T et de \mathbf{x} . On note donc :

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{\eta}{Q'(\eta)} \cdot \left(\frac{\partial a_{\text{rés}}^{E, V}}{\partial \eta} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (\text{II.175})$$

L'équation (II.174) s'écrit finalement :

$$\boxed{\frac{a_m(T, \mathbf{x})}{b_m(\mathbf{x})} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - E(T, \mathbf{x})} \quad (\text{II.176})$$

Cette équation est une première expression des règles de mélange à compacité constante. Il suffit ensuite de choisir une fonction d'excès appropriée pour le terme $E(T, \mathbf{x})$.

4 Expression de la fonction d'excès $E(T, \mathbf{x})$:

En intégrant la relation (II.175), il est possible de trouver la relation liant les fonctions E et $a_{\text{rés}}^{E,V}$:

$$a_{\text{rés}}^{E,V}(T, \eta, \mathbf{x}) = \int_0^\eta \frac{E(T, \mathbf{x}) \times Q'(\eta)}{\eta} d\eta = E(T, \mathbf{x}) \times \underbrace{\int_0^\eta \frac{Q'(\eta)}{\eta} d\eta}_{Q(\eta)} \quad (\text{II.177})$$

N.B. : Dans le cas des équations d'état cubiques de l'ensemble principal, on a :

$$Q(\eta) = \int_0^\eta \frac{Q'(\eta)}{\eta} d\eta = \frac{1}{r_1 - r_2} \cdot \ln \left(\frac{1 - \eta \cdot r_2}{1 - \eta \cdot r_1} \right) \quad (\text{II.178})$$

On remarquera en particulier que : $C = Q(1)$ (voir définition de C page 171).

On a précédemment montré [cf. équation (II.150)] que pour un liquide incompressible (i.e. $\eta \rightarrow 1$) :

$$a_{\text{rés}}^{E,V}(T, \eta \rightarrow 1, \mathbf{x}) = g_{\text{rés}}^E(T, \eta \rightarrow 1, \mathbf{x}) \quad (\text{II.179})$$

Or, l'équation (II.177) : $a_{\text{rés}}^{E,V} = E(T, \mathbf{x}) \times Q(\eta)$ est toujours vérifiée, y compris lorsque η tend vers 1 (i.e. lorsque P tend vers l'infini). On en déduit donc :

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{g_{\text{rés}}^E(T, \eta \rightarrow 1, \mathbf{x})}{Q(1)} = \frac{g_{\infty, \text{rés}}^E}{C} \quad (\text{II.180})$$

Cette relation prouve que E possède, à une constante $1/Q(1)$ près, la même forme que g^E sous pression infinie. On peut donc utiliser pour représenter la fonction E , n'importe quelle expression de la partie résiduelle d'un modèle de g_{∞}^E .

Remarque : Comparaison des règles de mélange à compacité constante avec les règles de mélange de HURON-VIDAL :

En comparant l'équation (II.176) avec les règles de mélange de HURON-VIDAL, on constate qu'il existe une très grande similitude entre les deux expressions :

Règles de mélange :

<p>1) à compacité constante</p> $\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - \underbrace{\frac{g_{\infty, \text{rés}}^E}{C}}_{E(T, \mathbf{x})}$	<p>versus</p>	<p>2) de HURON-VIDAL</p> $\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E(T, \mathbf{x})}{C}$
--	---------------	--

Bien que d'aspects similaires, il existe cependant une différence importante entre ces deux règles de mélange. La fonction $E(T, \mathbf{x})$ n'est en théorie constituée que de la partie résiduelle (i.e. non athermique) de l'expression de g^E , tandis que dans les règles de HURON-VIDAL, on utilise la totalité de l'expression de g^E (partie athermique + partie résiduelle).

Cette différence ne peut bien entendu s'exprimer que lorsque le modèle de g^E se décompose naturellement en une partie résiduelle et une partie athermique (UNIFAC, UNIQUAC par exemple). Pour les autres modèles (MARGULES, VAN LAAR, N.R.T.L., etc.), la fonction $g_{\text{rés}}^E$ est par défaut, remplacée par l'expression globale de g^E . Les règles de mélange à compacité constante sont alors rigoureusement identiques aux règles de mélange de HURON-VIDAL.

Compatibilité des règles de mélange de VAN DER WAALS avec les règles de mélange à compacité constante :

Les règles de mélange de VAN DER WAALS s'écrivent :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{II.181})$$

Ces règles de mélange sont compatibles avec la règle de mélange à compacité constante [équation (II.176)]. Pour le prouver, il suffit de remplacer les paramètres a_m et b_m dans l'expression (II.176) par les expressions de la règle de mélange de VAN DER WAALS.

On obtient ainsi deux résultats :

- On montre que la fonction E s'écrit alors comme une fonction d'excès de type VAN LAAR.
- On peut exprimer le coefficient d'interaction binaire k_{ij} en fonction d'un paramètre E_{ij} qui est l'équivalent de l'énergie d'interéchange Φ_{ij} de l'équation (II.153).

C'est ce que montrent les calculs qui suivent.

On commence donc par exprimer le terme d'excès $E(T, \mathbf{x})$ dans le cas où a_m et b_m suivent les règles de mélange de VAN DER WAALS.

$$\begin{aligned} E(T, \mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} - \frac{a_m}{b_m} \\ &= \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} - \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij})}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j} \\ E(T, \mathbf{x}) &= \frac{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} \times \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij})}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j} \end{aligned}$$

A ce stade, on utilise une petite astuce de calcul qui permet d'obtenir une expression finale de k_{ij} plus élégante :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} \times \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j &= \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \frac{a_i \cdot b_j}{b_i} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \frac{a_i \cdot b_j}{b_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \frac{a_j \cdot b_i}{b_j} \end{aligned}$$

On revient à l'expression de $E(T, \mathbf{x})$:

$$\begin{aligned}
 E(T, \mathbf{x}) &= \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \left[\frac{1}{2} \frac{a_i \cdot b_j}{b_i} + \frac{1}{2} \frac{a_j \cdot b_i}{b_j} - \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \right]}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j} \\
 &= \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_i \cdot b_j \left[\frac{1}{2} \frac{a_i}{b_i^2} + \frac{1}{2} \frac{a_j}{b_j^2} - \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \cdot \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \cdot (1 - k_{ij}) \right]}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j}
 \end{aligned}$$

On introduit à présent les paramètres δ_i définis par :

$$\delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \quad (\text{II.182})$$

On définit le paramètre E_{ij} par :

$$E_{ij} = \delta_i^2 + \delta_j^2 - 2\delta_i \cdot \delta_j \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.183})$$

Il vient finalement :

$$\boxed{E(T, \mathbf{x}) = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_i \cdot b_j \cdot E_{ij}}{2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j}} \quad (\text{II.184})$$

En comparant les équations (II.184) et (II.153), il apparaît clairement que la fonction $E(T, \mathbf{x})$ est une fonction d'excès de type VAN LAAR¹⁰. On confirme par ailleurs que le terme E_{ij} est l'équivalent de l'énergie d'interéchange Φ_{ij} à la constante C près (voir remarque ci-dessous) dans l'expression (II.153) de VAN LAAR. En utilisant l'équation (II.183), il est à présent possible d'exprimer le paramètre k_{ij} des règles de mélange de VAN DER WAALS en fonction du paramètre E_{ij} de la fonction d'excès de VAN LAAR.

On trouve :

$$\boxed{k_{ij} = \frac{E_{ij} - (\delta_i - \delta_j)^2}{2\delta_i \cdot \delta_j}} \quad (\text{II.185})$$

Remarque :

On a précédemment montré que : $E(T, \mathbf{x}) = \frac{g_{\infty, \text{rés}}^E}{C}$. Comme le modèle de VAN LAAR ne se décompose pas naturellement en une partie résiduelle et une partie athermique (ou combinatoire),

10. On a d'ailleurs vu au paragraphe II.4.7 que l'équation de VAN LAAR dérive de l'équation d'état cubique de VAN DER WAALS avec les règles de mélange de VAN DER WAALS. Il est donc intéressant de constater que l'utilisation des règles de mélange de VAN DER WAALS permet systématiquement d'obtenir une expression de type VAN LAAR pour la fonction E .

on suppose que : $g_{\infty}^E = g_{\infty, \text{rés}}^E$. Le modèle de g^E réellement incorporé dans la règle de mélange s'écrit donc :

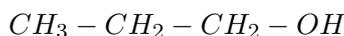
$$g_{\infty}^E = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_i \cdot b_j \cdot \Phi_{ij}}{2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j} \quad \text{avec : } \Phi_{ij} = C \cdot E_{ij}$$

II.5 Estimation du coefficient d'interaction binaire à partir d'une méthode de contributions de groupes

II.5.1 Concept de contributions de groupes

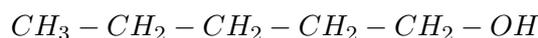
Le principe de base des **méthodes de contributions de groupes** repose sur le fait que toute molécule peut être construite à partir d'un nombre fini de **groupes élémentaires**, un groupe étant un morceau de molécule, un motif de base. Les groupes sont donc des unités moléculaires (qui regroupent un nombre fini d'atomes dans une configuration voire une conformation donnée) et qui permettent lorsqu'on les assemble de former n'importe quelle molécule existante.

A titre d'exemple, considérons la molécule de propan-1-ol :



On peut décomposer cette molécule en trois groupes différents (ou trois unités constitutives) : un groupe CH_3 , deux groupes CH_2 et un groupe OH .

A partir de ces groupes, il est possible de former d'autres molécules comme le pentan-1-ol par exemple, constitué d'un groupe CH_3 , d'un groupe OH et de quatre groupes CH_2 :



N.B. : On notera que les décompositions en groupes (c'est-à-dire les manières de décomposer les molécules) ne sont pas uniques et peuvent varier d'une méthode à l'autre.

Les méthodes de contributions de groupes supposent qu'il est possible de calculer les propriétés physico-chimiques des molécules ou des mélanges en décomposant ces propriétés en contributions des différents groupes intervenant dans la molécule ou le mélange.

Lorsque les valeurs des différentes contributions pour une propriété donnée sont connues (à partir de mesures expérimentales par exemple), on peut alors déduire la valeur de cette propriété physico-chimique pour l'infinité de molécules formées à partir des groupes définis par la méthode.

Par exemple, considérons une propriété physico-chimique intensive \mathcal{P} donnée. Supposons que l'on connaisse la valeurs des contributions \mathcal{P}_i des trois groupes intervenant dans la molécule de propan-1-ol et que la relation liant les contributions à la propriété soit une simple somme pondérée par l'occurrence n_i de présence des groupes dans la molécule :

$$\mathcal{P}_{C_3H_7OH} = \sum_{i=1}^3 n_i \cdot \mathcal{P}_i = \mathcal{P}_{CH_3} + \mathcal{P}_{OH} + 2\mathcal{P}_{CH_2}$$

Il est alors possible de déduire la valeur de la propriété \mathcal{P} pour n'importe qu'elle molécule constituée des groupes CH_3 , CH_2 et OH . Par exemple, pour le pentan-1-ol :

$$\mathcal{P}_{C_5H_{16}OH} = \mathcal{P}_{CH_3} + \mathcal{P}_{OH} + 4\mathcal{P}_{CH_2}$$

C'est pour cette raison que les méthodes de contributions de groupes sont dites **prédictives**. A partir de la connaissance d'un minimum d'informations (les contributions des groupes), on peut estimer les propriétés de toutes les molécules sans les mesurer.

En thermodynamique, les propriétés calculées à partir de ce type de méthodes sont généralement la température critique, la pression critique, le volume molaire critique, l'enthalpie molaire de vaporisation, etc.

Les données critiques sont essentielles pour utiliser les équations d'état cubiques ou mettre en œuvre la loi des états correspondants. Elles sont pourtant parfois difficiles à mesurer (notamment pour les molécules lourdes comme les alcanes de plus de 20 atomes de carbone). Les méthodes de contributions de groupes peuvent donc permettre d'éviter des mesures expérimentales ; c'est là tout l'enjeu de ce type de méthodes.

Les premières d'entre elles datent d'une cinquantaine d'années. Elles sont nées suite à la constatation que certaines propriétés des corps purs (température critique, pression critique, etc.) évoluent de manière régulière au sein d'une série homologue (série des n -alcanes par exemple). Pour expliquer cette évolution, les corps purs furent décomposés en groupes élémentaires et les changements des propriétés d'une molécule à la suivante furent interprétés en terme de contributions de groupes.

Initialement, ces méthodes étaient assez simples : les groupes étaient traités indépendamment de leur arrangement au sein de la molécule. Autrement dit, les groupes étaient censés toujours apporter la même contribution quels que soient les groupes voisins. Ces méthodes ont assez rapidement montré leurs limites et il est vite apparu important de tenir compte de l'environnement des groupes pour calculer la propriété plus précisément. Les méthodes récentes permettent généralement de corriger la contribution d'un groupe lorsque celle-ci est susceptible d'être modifiée par les groupes avoisinants.

Bien entendu, plus le nombre de groupes définis par la méthode de contributions de groupes est grand et plus la méthode est précise (et plus son degré de raffinement est grand et tient compte de l'influence du voisinage des groupes). Cependant, il convient de ne pas tendre vers le cas extrême qui consisterait à faire de chaque molécule un groupe, faisant ainsi perdre l'aspect prédictif de la méthode.

Remarque :

On notera que les méthodes de contributions de groupes s'appliquent souvent mal aux premières molécules d'une série homologue. Pour cette raison, ces premières molécules (par exemple le méthane et l'éthane pour les alcanes linéaires) sont parfois traitées comme des groupes indépendants, permettant ainsi d'améliorer la méthode de contributions.

Application aux mélanges

Lorsqu'un mélange est décrit par une méthode de contributions de groupes, il ne doit plus être vu comme un mélange de plusieurs molécules mais comme un mélange de groupes élémentaires. Conséquemment, les interactions moléculaires sont alors interprétées en terme d'interactions

entres groupes.

L'avantage de ce type de méthode est, comme précédemment, de prédire le comportement de n'importe quels systèmes, constitués de n'importe quelles molécules, à partir d'un nombre réduit d'informations : les contributions de groupes.

Les méthodes de contributions de groupes furent initialement utilisées avec les approches $\gamma - \varphi$ pour estimer les énergies de GIBBS molaires d'excès et les coefficients d'activité des constituants du mélange dans les phases liquides.

Parmi ces méthodes, les plus connues sont ASOG (Analytical Solution of Groups) et UNIFAC (Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients). Utilisant la théorie des solutions de GUGGENHEIM, ces méthodes décomposent l'énergie de GIBBS d'excès en deux parties, l'une dite athermique, l'autre résiduelle :

$$g^E = g_{\text{ath}}^E + g_{\text{rés}}^E \quad (\text{II.186})$$

Les méthodes de contributions de groupes permettent d'estimer le terme $g_{\text{rés}}^E$. Le terme athermique (aussi appelé combinatoire) est fonction de la taille et de la forme des molécules.

Dans les années 1990, les méthodes de contributions de groupes sont appliquées aux équations d'état des mélanges. ABDOUL et al. [13] mettent au point une équation d'état prédictive qui se base sur l'équation de PENG-ROBINSON translatée (i.e. avec correction volumique). Ils utilisent le concept de contributions de groupes pour calculer le paramètre d'interéchange E_{ij} du modèle de VAN LAAR. Toutefois, en raison de la complexité de la décomposition en groupes proposée par les auteurs, cette méthode n'a pas connu un franc succès.

HOLDERBAUM et GMEHLING utilisent eux la méthode UNIFAC dans leurs règles de mélange ce qui permet de rendre la méthode PSRK prédictive.

II.5.2 Calcul du coefficient d'interaction binaire

On se place dans le cas d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal utilisant les règles de mélange de VAN DER WAALS couplées à une fonction d'excès de VAN LAAR (ce qui est équivalent à utiliser les règles de mélange à compacité constante).

Dans ce cas, le coefficient d'interaction binaire k_{ij} est donné par la formule (II.185).

Pour le déterminer complètement, il est nécessaire d'estimer le paramètre E_{ij} qui intervient dans la fonction d'excès de VAN LAAR [équation (II.184)].

Lorsqu'ils ont mis au point leur méthode prédictive, ABDOUL et al. [13], qui utilisaient les règles de mélange précitées, ont choisi d'estimer le paramètre E_{ij} à partir d'une méthode de contributions de groupes.

Pour cela, ils utilisèrent une expression proposée par REDLICH, DERR et PIEROTTI en 1959 [36] qui permettait de calculer le paramètre E_{ij} de l'équation de VAN LAAR à partir d'une méthode de décomposition en groupes.

$$E_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{\ell=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{i\ell} - \alpha_{j\ell}) A_{k\ell}^0 \quad (\text{II.187})$$

- N_g est le nombre de groupes définis par la méthode.
- α_{ik} représente la fraction de la molécule i occupée par le groupe k , c'est-à-dire l'occurrence de présence du groupe k dans la molécule i divisée par le nombre de groupes présents dans la molécule.

Par exemple, dans la molécule de propan-1-ol (notée 1), il y a trois groupes différents : (1) CH_3 , présent une fois. (2) CH_2 , présent deux fois. (3) OH , présent une fois. En tout, la molécule contient quatre groupes. On a donc : $\alpha_{1,1} = 1/4$, $\alpha_{1,2} = 2/4 = 1/2$ et $\alpha_{1,3} = 1/4$.

- $A_{k\ell}^0$ est un paramètre qui quantifie les interactions entre les groupes k et ℓ . ABDOUL et al. l'expriment en fonction de la température à partir de l'équation suivante :

$$A_{k\ell}^0 = A_{k\ell} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{k\ell}}{A_{k\ell}} - 1 \right)} \quad (\text{II.188})$$

$A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ sont deux paramètres constants ne dépendant que de la nature des groupes k et ℓ .

On notera que : $A_{kk} = B_{kk} = 0$ et par ailleurs, $A_{k\ell} = A_{\ell k}$ et $B_{k\ell} = B_{\ell k}$.

II.6 Le modèle PPR78

II.6.1 Présentation du modèle

PPR78 est l'acronyme anglais de *Predictive Peng-Robinson 1978*. Ce modèle utilise l'équation d'état de PENG-ROBINSON dans sa version de 1978, les règles de mélange de VAN DER WAALS, et suppose que le coefficient d'interaction binaire k_{ij} est uniquement fonction de la température T . La méthode est rendue prédictive par le calcul de k_{ij} à partir d'une méthode de contributions de groupes. On donne ci-après les différentes équations du modèle (qui ont toutes déjà été présentées séparément auparavant).

L'équation d'état de PENG-ROBINSON s'écrit :

$$P(T, v, \mathbf{x}) = \frac{R \cdot T}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})}{v \cdot [v + b_m(\mathbf{x})] + b_m(\mathbf{x}) \cdot [v - b_m(\mathbf{x})]} \quad (\text{II.189})$$

où v est le volume molaire, \mathbf{x} , la composition globale du fluide, P , sa pression.

Les paramètres a_m et b_m sont estimés à partir des règles de mélange de VAN DER WAALS :

$$\begin{cases} a_m(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{II.190})$$

n_c est le nombre de constituants présents dans le mélange. a_i et b_i désignent les paramètres du corps pur i de l'équation d'état de PENG-ROBINSON.

Ceux-ci sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\begin{cases} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{si } \omega \leq 0,491 \\ m = 0,379642 + 1,487503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{sinon.} \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a \simeq 0,457235529 \\ \Omega_b \simeq 0,0777960739 \end{cases} \quad (\text{II.191})$$

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} , intervenant dans l'équation (II.190) est calculé à partir de la formule suivante [obtenue en réunissant les équations (II.185) et (II.187)] :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{\ell=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{i\ell} - \alpha_{j\ell}) A_{k\ell} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{k\ell}}{A_{k\ell}} - 1 \right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i \cdot a_j}}{b_i \cdot b_j}} \quad (\text{II.192})$$

La signification des termes de la double somme est rappelée page 193. Un exemple de calcul de k_{ij} est proposé en annexe. Les valeurs des paramètres d'interactions entre groupes $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$

pour les différents groupes définis par la méthode sont donnés dans le tableau II.4. On notera que la matrice des paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ est symétrique, autrement dit : $A_{k\ell} = A_{\ell k}$ et $B_{k\ell} = B_{\ell k}$. De plus $A_{kk} = B_{kk} = 0$. Ces groupes sont présentés dans le paragraphe suivant.

► **Bilan :**

Pour mettre en œuvre la méthode PPR78 de calcul des équilibres entre phases fluides, il suffit de disposer :

- de la température critique $T_{c,i}$, de la pression critique $P_{c,i}$ et du facteur acentrique ω_i des différents constituants du mélange ($i \in \llbracket 1; n_c \rrbracket$).
- de la valeur des paramètres d'interactions entre groupes $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ pour les groupes impliqués dans les molécules du mélange.

Remarque sur les règles de mélange du modèle PPR78 :

Comme vu auparavant, les règles de mélange de VAN DER WAALS couplées à l'expression (II.192) du k_{ij} découlent de l'utilisation des règles de mélange à compacité constante avec une fonction d'excès de type VAN LAAR.

Dans ce cas, les règles de mélange à compacité constante sont équivalentes à l'utilisation des règles de mélange de HURON-VIDAL :

★ Règles de mélange de HURON-VIDAL :
$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E(T, \mathbf{x})}{C}.$$

★ Règles de mélange à compacité constante :
$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \frac{a_i(T)}{b_i} - E(T, \mathbf{x}).$$

Pour combiner ces deux approches, il suffit de poser : $E(T, \mathbf{x}) = \frac{g_{\infty}^E(T, \mathbf{x})}{C}.$

Le modèle de VAN LAAR s'écrivant :
$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot b_i \cdot b_j \cdot E_{ij}}{2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot b_j},$$
 il suffit de multiplier

les coefficients E_{ij} par la constante C pour obtenir l'expression de g_{∞}^E des règles de mélange de HURON-VIDAL.

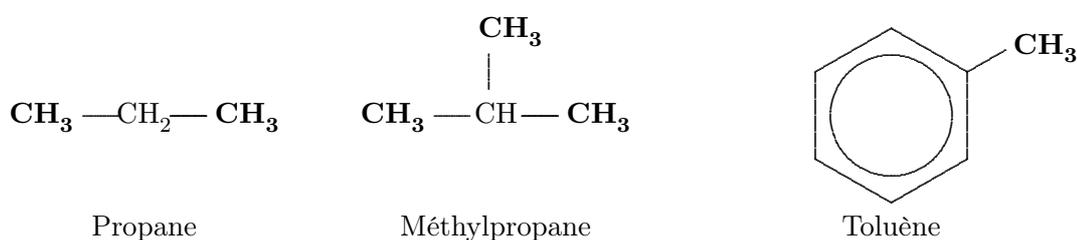
II.6.2 Groupes définis par la méthode

A l'heure actuelle, quinze groupes sont définis pour le modèle PPR78 ($N_g = 15$).

- **Groupe 1 : CH₃**

C'est le groupement méthyle. Il est présent deux fois dans tous les alcanes linéaires, on le trouve dans les alcanes ramifiés. Il peut également être présent chez les cycloalcanes ou les molécules aromatiques.

Par exemple, le groupe 1 est présent deux fois dans la molécule de propane, trois fois dans celle de méthylpropane et une fois dans celle de toluène :

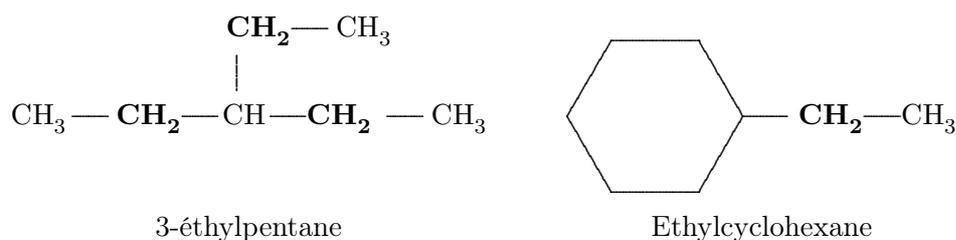


- **Groupe 2 : CH₂**

C'est le groupement méthylène. Il est présent dans les alcanes linéaires, ramifiés. Il n'est jamais impliqué dans une insaturation (cycle ou liaison double). Il ne figure donc que dans les groupements alkyles des cycloalcanes et des molécules aromatiques.

N.B. : A partir des groupes 1 et 2, on peut construire, entre autres, toute la série des alcanes linéaires.

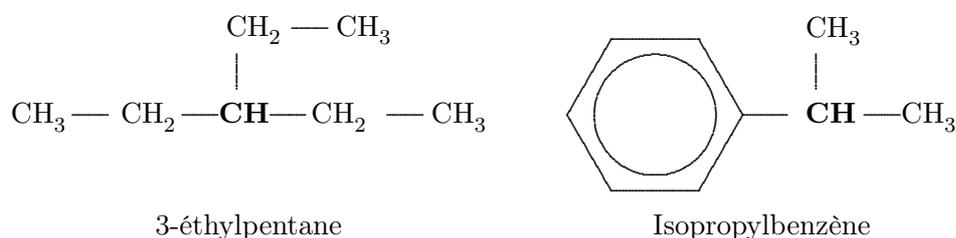
A titre d'exemple, il est présent trois fois dans la molécule de 3-éthylpentane et une seule fois dans la molécule d'éthylcyclohexane.



- **Groupe 3 : CH**

C'est le groupement méthyne. Comme le précédent, ce groupe est rencontré chez les alcanes ramifiés (mais pas linéaires) ou dans les groupements alkyles des molécules. Il n'est jamais impliqué dans une insaturation.

Par exemple, il est présent une fois dans la molécule de 3-éthylpentane ainsi que dans la molécule d'isopropylbenzène.



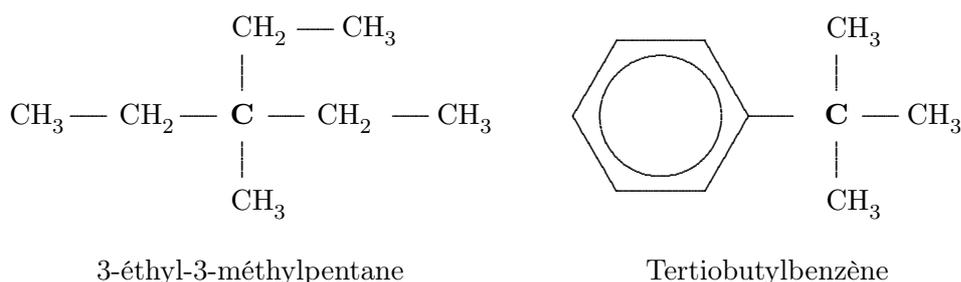
$k \backslash \ell$	1 (CH_3)	2 (CH_2)	3 (CH)	4 (C)	5 (CH_4)	6 (C_2H_6)	7 (CH_{aro})	8 (C_{aro})	9 ($C_{\text{poly aro}}$)	10 ($CH_{2,\text{cycl}}$)	11 ($CH_{\text{cycl}}/C_{\text{cycl}}$)	12 (CO_2)	13 (N_2)	14 (H_2S)	15 (SH)
1 (CH_3)	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 (CH_2)	A=74,81 B=165,74	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3 (CH)	A=261,48 B=388,78	A=51,47 B=79,61	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4 (C)	A=396,68 B=804,33	A=88,53 B=315,01	A=-305,74 B=-250,84	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 (CH_4)	A=32,94 B=-35,00	A=36,72 B=108,43	A=145,15 B=301,63	A=263,88 B=531,53	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6 (C_2H_6)	A=8,58 B=-29,51	A=31,23 B=84,76	A=174,32 B=352,07	A=333,19 B=203,83	A=13,04 B=6,86	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 (CH_{aro})	A=90,25 B=146,11	A=29,78 B=58,17	A=103,29 B=191,82	A=158,88 B=613,20	A=67,26 B=167,46	A=41,18 B=50,79	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-	-
8 (C_{aro})	A=62,80 B=41,86	A=3,77 B=144,81	A=6,18 B=-33,97	A=79,61 B=-325,99	A=139,32 B=464,28	A=-3,09 B=13,04	A=-13,38 B=20,25	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-	-
9 ($C_{\text{poly aro}}$)	A=62,80 B=41,86	A=3,77 B=144,81	A=6,18 B=-33,97	A=79,61 B=-325,99	A=139,32 B=464,28	A=-3,09 B=13,04	A=-13,38 B=20,25	A=0 B=0	A=0 B=0	-	-	-	-	-	-
10 ($CH_{2,\text{cycl}}$)	A=40,38 B=95,90	A=12,78 B=28,37	A=101,91 B=-90,93	A=177,06 B=601,88	A=36,37 B=26,42	A=8,58 B=76,86	A=29,17 B=69,32	A=34,31 B=95,39	A=34,31 B=95,39	A=0 B=0	-	-	-	-	-
11 ($CH_{\text{cycl}}/C_{\text{cycl}}$)	A=98,48 B=231,62	A=-54,90 B=-319,47	A=-226,48 B=-54,47	A=17,84 B=-109,46	A=40,15 B=255,30	A=10,29 B=-52,84	A=-26,42 B=-789,24	A=-105,69 B=-286,53	A=-105,69 B=-286,53	A=-50,10 B=-891,15	A=0 B=0	-	-	-	-
12 (CO_2)	A=164,02 B=269,03	A=136,92 B=254,61	A=184,27 B=762,13	A=287,90 B=346,23	A=137,26 B=194,22	A=135,54 B=239,52	A=102,60 B=161,28	A=110,15 B=637,56	A=267,31 B=444,37	A=130,05 B=225,79	A=91,28 B=82,01	A=0 B=0	-	-	-
13 (N_2)	A=52,74 B=87,19	A=82,28 B=202,82	A=365,38 B=521,87	A=263,92 B=772,63	A=37,90 B=37,20	A=61,59 B=84,92	A=185,16 B=490,59	A=284,03 B=1892,48	A=718,06 B=1891,93	A=179,47 B=546,63	A=100,88 B=249,81	A=98,42 B=221,40	A=0 B=0	-	-
14 (H_2S)	A=158,40 B=241,23	A=134,62 B=138,29	A=193,88 B=307,80	A=305,06 B=-143,09	A=181,18 B=288,93	A=157,20 B=217,07	A=21,96 B=13,04	A=1,03 B=-8,58	A=1,03 B=-8,58	A=120,79 B=162,99	A=-16,13 B=-147,55	A=134,86 B=201,43	A=319,47 B=550,06	A=0 B=0	-
15 (SH)	A=799,87 B=2108,97	A=459,47 B=627,27	A=425,50 B=514,72	A=682,86 B=1544,16	A=706,02 B=1482,56	ND ND	A=285,49 B=391,97	A=1071,51 B=1094,03	A=1071,51 B=1094,03	A=446,09 B=549,03	A=411,77 B=-308,83	ND ND	ND ND	A=-77,21 B=156,13	A=0 B=0

TABLE II.4 – Matrice des paramètres d'interactions entre groupes $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ (en MPa) du modèle PPR78. ND = Non déterminé.

- **Groupe 4 : C**

Comme les deux précédents groupes, le groupe 4 figure dans les alcanes ramifiés (mais pas linéaires) et les groupements alkyles. Il n'est pas mis en jeu dans une insaturation. **N.B.** : A partir des groupes 1, 2, 3 et 4, on peut construire, entre autres, toute la série des alcanes ramifiés.

On illustre ci-après ce groupe 4 par les molécules de 3-éthyl-3-méthylpentane et de tertio-butylbenzène qui le contiennent chacune une fois.



- **Groupe 5 : CH₄**

Le groupe méthane est particulier. C'est une molécule qui a été exclue de la série homologue des alcanes linéaires (représentables à partir des groupes 1 et 2) car elle possède un comportement atypique et n'est pas représentée correctement lorsqu'elle est incluse avec les autres molécules de la même série. Cette spécificité a déjà été évoquée précédemment : les premières molécules d'une série homologue doivent souvent faire l'objet d'un traitement spécifique dans la mise en œuvre des méthodes de contributions de groupes.

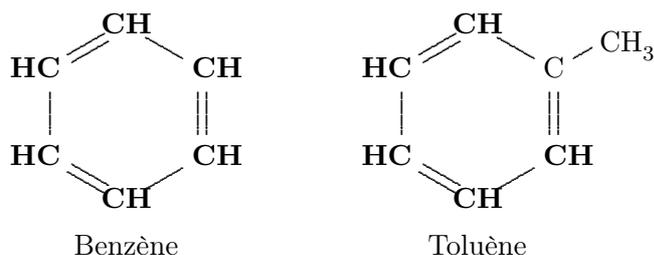
- **Groupe 6 : C₂H₆**

Le cas de la molécule d'éthane est complètement identique à celui de la molécule de méthane. Sa représentation par deux groupes 1 n'étant pas convaincante en terme de contributions de groupes, elle constitue un groupe à elle seule.

- **Groupe 7 : CH_{aro}**

Le groupe 7 décrit tous les groupes CH impliqués dans un cycle aromatique (à la différence du groupe 3, où les groupements CH sont impliqués dans des chaîne alkyles mais pas dans des cycles ou noyaux aromatiques).

On illustre ce groupe par la molécule de benzène qui le contient six fois et la molécule de toluène qui le contient cinq fois.

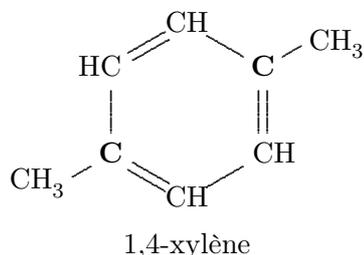


- **Groupe 8 : C_{aro}**

De même que le groupe 7, ce groupe C n'est présent que dans les noyaux aromatiques.

A titre d'exemple, on le retrouve deux fois dans la molécule de 1,4-xylène ci-après et 1 fois

dans la molécule de toluène (ci-avant).

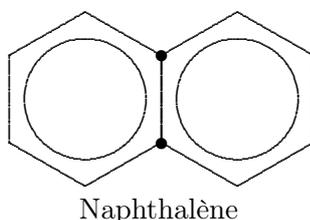


- **Groupe 9 : $C_{\text{poly aro}}$**

Ce groupe matérialise les atomes de carbone impliqués simultanément dans deux cycles aromatiques. Dans la plupart des cas, les contributions du groupe 9 sont identiques à celles du groupe 8. Dans certains cas particuliers, on peut être amené à différencier ces deux groupes.

N.B. : On notera que les groupes 7, 8 et 9 conjugués aux groupes 1 à 4 permettent de décrire toutes les molécules aromatiques.

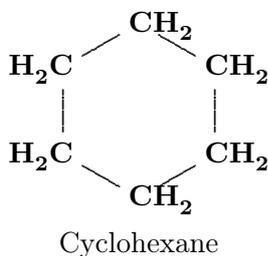
Pour illustrer ce groupe, on représente la molécule de naphthalène. Les deux carbones *poly aromatiques* (i.e. imbriqués dans deux noyaux aromatiques) sont représentés par des points noirs.



- **Groupe 10 : $CH_{2,\text{cycl}}$**

Ce groupe CH n'est présent qu'à l'intérieur du cycle d'un cycloalcane. Il ne doit pas être confondu avec le groupe 2.

Il est par exemple présent six fois dans la molécule de cyclohexane.



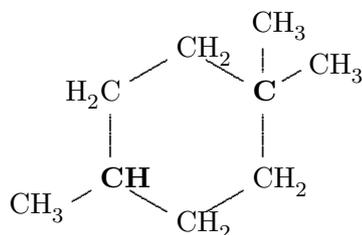
- **Groupe 11 : $CH_{\text{cycl}}/C_{\text{cycl}}$**

A l'instar du précédent, ce groupe n'est présent que dans les cycles des cycloalcanes. On notera que le modèle PPR78 ne fait pas la distinction entre le groupe CH et le groupe C lorsque ceux-ci sont impliqués dans un cycle. Il convient bien entendu de ne pas le confondre avec les groupes 3, 4, 7, 8 et 9.

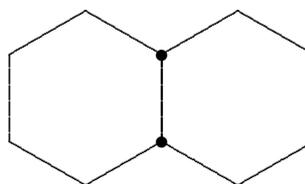
N.B. : A partir des groupes 10 et 11 ainsi que des groupes 1 à 4, il est possible de représenter tous les cycloalcanes.

La molécule de 1,1,4-triméthylcyclohexane ci-dessous contient un atome de carbone C et

un groupement CH imbriqués dans le cycle donc le groupe 11 y est présent deux fois. De même, dans la molécule de décaline, le groupe 11 (représenté par un point noir) est présent deux fois.



1,1,4-triméthylcyclohexane



Décaline

- **Groupe 12 : CO_2**
Comme les groupes 5 et 6, ce groupe est une molécule à lui seul : le dioxyde de carbone.
- **Groupe 13 : N_2**
Le groupe 13 est la molécule de diazote (ou simplement azote).
- **Groupe 14 : H_2S**
Il décrit la molécule de sulfure d'hydrogène.
- **Groupe 15 : SH**
Ce groupe sulfhydryle caractérise la fonction chimique thiol (équivalent de la fonction alcool dans laquelle l'atome d'oxygène est remplacé par le soufre). Il est impliqué dans toutes les molécules de mercaptans ($R - SH$, où R désigne un groupement alkyle quelconque).
A titre d'illustration, on représente la molécule d'éthylmercaptan qui contient une fois le groupe 15.



Ethylmercaptan

II.6.3 Comportement du coefficient d'interaction binaire

Comportement avec la température pour un système donné :

L'expression (II.192) du coefficient d'interaction binaire $k_{ij}(T)$ par le modèle PPR78 est relativement complexe. Elle fait apparaître une dépendance quadratique du coefficient avec l'inverse de la température. Cette fonction est assez flexible et permet de représenter des évolutions rapides du k_{ij} avec la température.

La figure ci-après représente l'allure de la fonction $k_{ij}(T)$ pour trois systèmes binaires formés d'alcane linéaires.

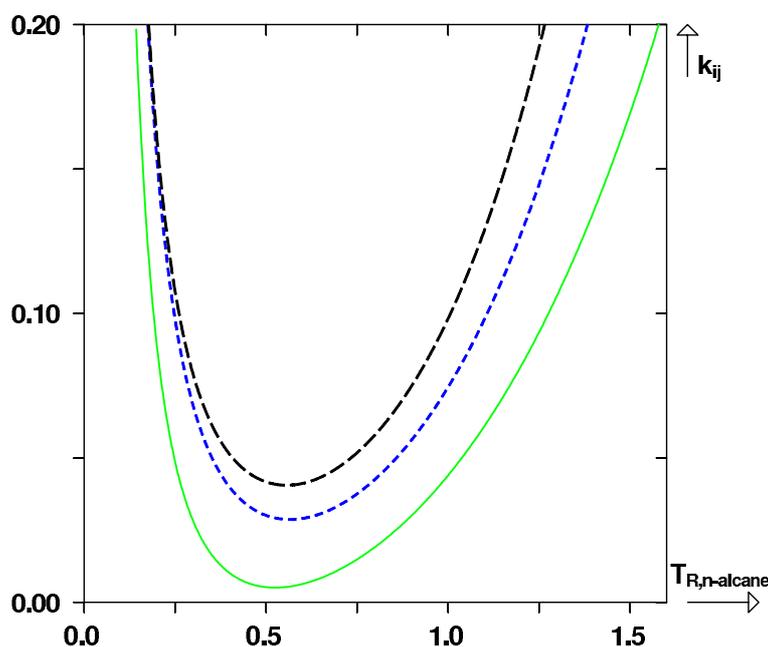


FIGURE II.6 – Allure du k_{ij} de quelques systèmes binaires méthane(1)/ n -alcane(2) ($n \geq 3$) en fonction de la température réduite du n -alcane. Trait continu : méthane(1)/propane(2). Pointillés courts : méthane(1)/ n -hexane(2). Pointillés longs : méthane(1)/ n -décane(2)

Pour ces trois systèmes, $k_{ij}(T)$ est une fonction d'abord décroissante, qui atteint un minimum puis croît.

Comme expliqué précédemment, expérimentalement, le k_{ij} prend très généralement des valeurs comprises entre $-0,1$ et $+0,1$. L'un des inconvénients de cette fonction est de pouvoir prendre ses valeurs en dehors de ce domaine. Le k_{ij} peut même devenir supérieur à 1,0 (aux très faibles ou aux très fortes températures, voir graphe ci-dessus).

Il convient donc de garder une certaine réserve vis-à-vis des valeurs de k_{ij} prédites. Celles-ci ne peuvent être considérées que tant qu'elles restent physiquement acceptables.

On notera que ce type de phénomène est susceptible de se produire en dehors des domaines de températures utilisés pour l'ajustement des paramètres d'interactions entre groupes.

Comportement au sein d'une série homologue :

Pour illustrer ce cas, on considère la série des n -alcane. La figure ci-après représente l'évolution de la valeur du k_{ij} de systèmes méthane(1)/ n -alcane(2) ($n \geq 2$) à température réduite de n -alcane fixée en fonction du nombre n de carbones du n -alcane.

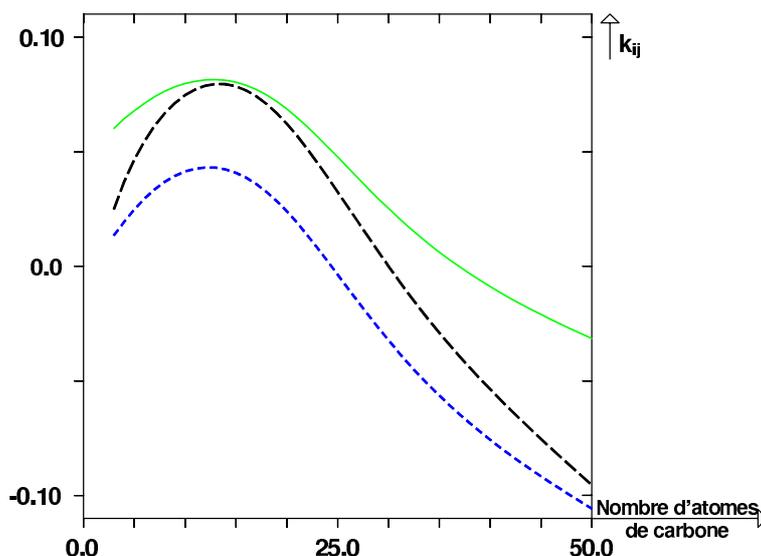


FIGURE II.7 – Allure du k_{ij} de quelques systèmes binaires méthane(1)/ n -alcane(2) ($n \geq 2$) à température réduite du n -alcane fixée, en fonction du nombre d'atomes de carbones du n -alcane. Trait continu : $T_R = 0,3$. Pointillés courts : $T_R = 0,6$. Pointillés longs : $T_R = 0,9$.

On constate donc que dans la famille des alcanes linéaires, pour des systèmes peu asymétriques, le k_{ij} augmente avec la différence de taille entre les molécules du système binaire (i.e. avec le nombre d'atomes de carbones du n -alcane). Pour un nombre d'atomes de carbone environ égal à 14, le k_{ij} atteint un maximum puis diminue. Donc pour des systèmes asymétriques, le k_{ij} diminue lorsque la différence de taille entre les molécules du système binaire augmente.

II.6.4 Les premiers résultats

La construction du modèle PPR78 par JAUBERT et al. a débuté en 2003 et les premiers résultats sont parus en 2004 [37]. Ce premier article expose les bases du modèle et présente les valeurs des paramètres d'interactions entre groupes, A_{kl} et B_{kl} pour les groupes 1 à 6, c'est-à-dire pour les systèmes binaires constitués d'alcanes linéaires ou ramifiés. Ces constituants sont regroupés sous le terme générique de *paraffines*.

En 2005, une extension du modèle aux systèmes aromatiques est proposée [38] par JAUBERT et al. (calcul des interactions des groupes 7, 8 et 9). Pour la première fois dans l'étude, des comportements azéotropiques sont rencontrés. Des lieux des points critiques originaux avec minimum en température sont également observés pour la première fois depuis le début de ce travail.

En 2006, les auteurs proposent l'extension de PPR78 aux naphthènes [39], c'est-à-dire aux cycloalcanes (groupes 10 et 11).

En 2007, le groupe CO_2 (groupe 12) est incorporé au modèle [40]. En 2008, la matrice des contributions de groupe est étendue à N_2 (groupe 13) [41], H_2S [42] (groupe 14) et au groupe SH (groupe 15) [43].

On notera enfin qu'en utilisant les groupes 1 à 15, il est désormais possible de décrire les fluides pétroliers avec le modèle PPR78 (voir le dernier chapitre).

L'objet de ce paragraphe est de présenter succinctement les premiers résultats du modèle (des groupes 1 à 11) qui ne font pas partie du travail de cette thèse. L'extension de PPR78 aux groupes 12 à 15 est présentée dans le chapitre IV.

Mélanges paraffiniques :

Les quelques graphes qui suivent servent à illustrer des comportements généraux observés dans les différentes familles. Les résultats numériques sur les écarts relatifs moyens entre valeurs expérimentale et calculée sont donnés par la suite.

Les figures II.8 et II.9 représentent deux systèmes, l'un ne contenant que des alcanes linéaires, l'autre formé d'un alcane linéaire et d'un alcane ramifié.

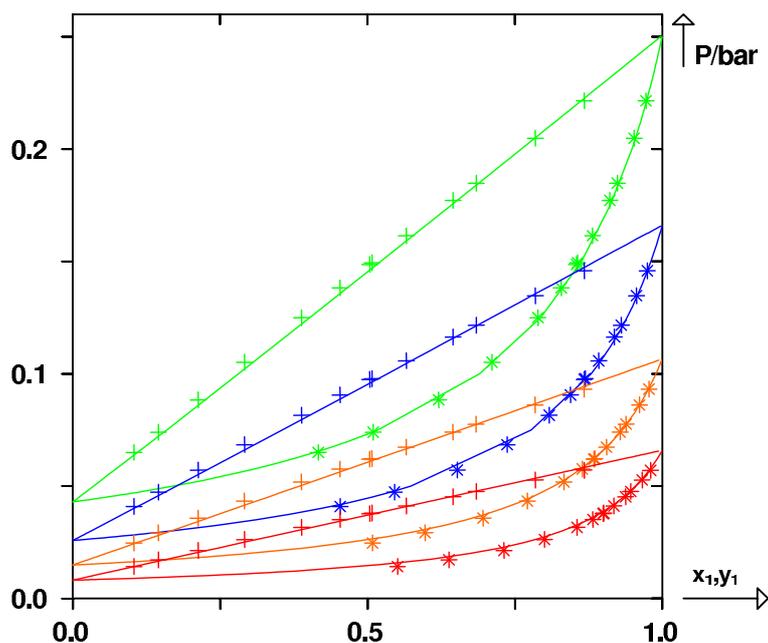


FIGURE II.8 – Système 2,4-diméthylpentane(1)/n-octane(2) à 4 différentes températures : $T_1 = 283,15\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,000162$), $T_2 = 293,15\text{ K}$ ($k_{ij} = -0,000501$), $T_3 = 303,15\text{ K}$ ($k_{ij} = -0,001129$), $T_4 = 313,15\text{ K}$ ($k_{ij} = -0,001726$). Trait continu : calculé avec PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux.

La figure II.8 montre le comportement d'un système paraffinique à travers des diagrammes de phases isothermes à des températures subcritiques. La courbe de bulle semble être une droite reliant les pressions de vapeur saturante des corps purs ce qui caractérise une phase liquide idéale. Les deux constituants mis en jeu ont des tailles quasi similaires, le système binaire est donc peu dissymétrique ce que confirment les représentations isothermes (fuseaux classiques d'ELV). Les valeurs des coefficients d'interactions binaires restent assez faibles. Elles sont d'abord positives puis négatives.

N.B. : on rappelle que lorsque l'on utilise une équation d'état cubique avec paramètres d'interactions binaires, la solution idéale n'est pas obtenue pour $k_{ij} = 0$.

On peut cependant remarquer qu'en valeur absolue, le k_{ij} est multiplié par presque dix entre 283,15 K et 313,15 K. Ceci prouve qu'il est nécessaire, pour avoir une description fine du système de disposer d'un k_{ij} fonction de la température. Il est toutefois certain qu'en utilisant un k_{ij} nul pour ce type de systèmes, comme le font nombre d'auteurs, on obtient des résultats assez corrects.

La figure II.9 représente un autre système paraffinique dans le domaine supercritique à présent. Les premiers diagrammes de phases isothermes ont presque l'allure de triangles rectangles, ce qui caractérise une grande dissymétrie du système binaire : les constituants ont des tailles très

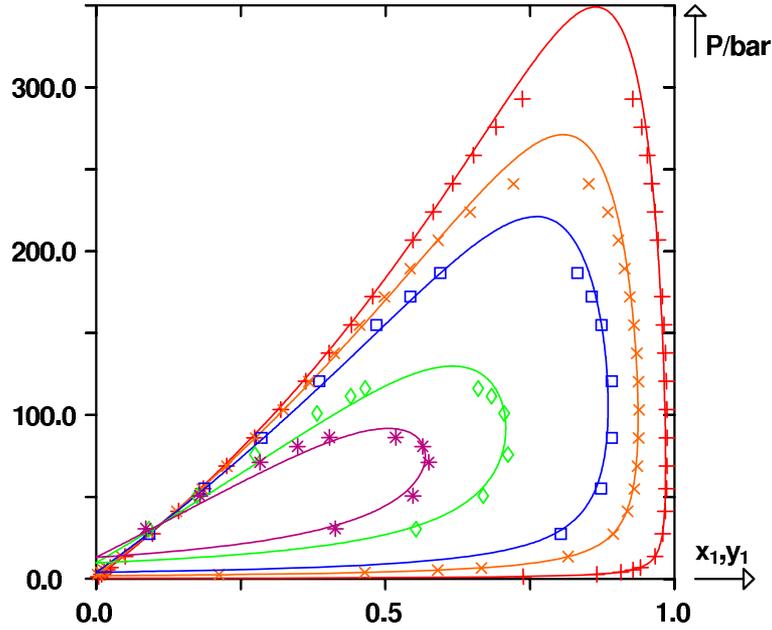


FIGURE II.9 – Système méthane(1)/*n*-décane(2) à 5 différentes températures : $T_1 = 410,93 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,044$), $T_2 = 477,59 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,055$), $T_3 = 510,95 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,062$), $T_4 = 563,25 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,077$), $T_5 = 583,05 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,084$). Trait continu : calculé avec PPR78. Points d'équilibre liquide-vapeur (ELV) à T_1 (+), à T_2 (×), à T_3 (□), à T_4 (◇), à T_5 (*).

différentes. Cette fois-ci, les valeurs des k_{ij} sont assez importantes et doublent entre $410,93 \text{ K}$ et $583,05 \text{ K}$. Il devient donc difficile d'espérer des résultats satisfaisants avec un k_{ij} constant et nul.

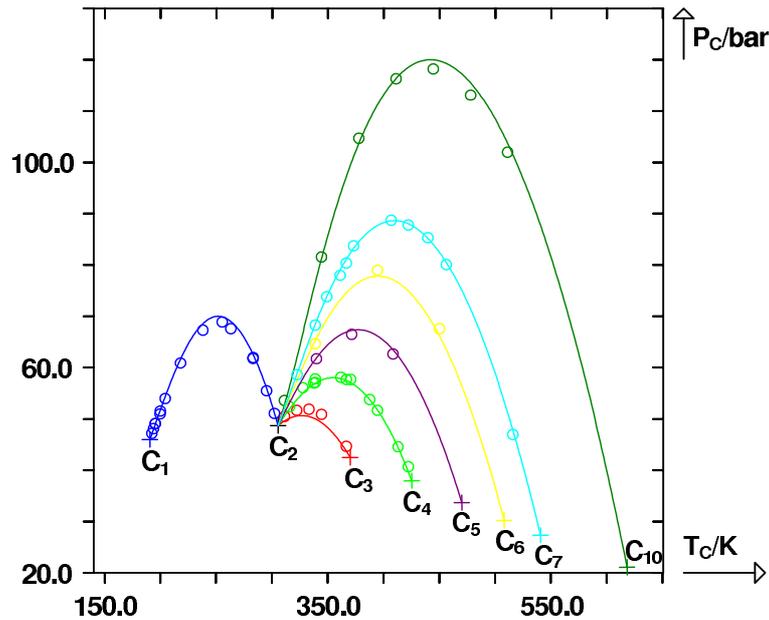


FIGURE II.10 – Lieux des points critiques de systèmes binaires constitués d'alcane linéaires. C_n , *n*-alcane. Trait continu : calculé avec PPR78. (+), point critique du *n*-alcane pur. (○), points critiques expérimentaux.

Enfin, pour juger de l'aptitude du modèle à représenter les données expérimentales, JAUBERT et al. utilisent fréquemment les représentations des lieux des points critiques (LPC) dans le plan (P, T) . Ils considèrent en effet que ces lieux constituent un excellent indicateur de la qualité du modèle dans le domaine supercritique.

La figure II.10 représente les LPC d'alcane linéaires avec l'éthane. Il est certain qu'une bonne représentation des données critiques expérimentales est obtenue à partir du modèle PPR78, même pour les systèmes très dissymétriques comme éthane(1)/*n*-décane(2). Tous ces systèmes possèdent un comportement de type I ou II d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT [3]. C'est souvent le cas des systèmes binaires paraffiniques. Lorsque les systèmes binaires sont très dissymétriques (comme le système méthane(1)/*n*-hexane(2) par exemple), on observe parfois un comportement de type III.

Systèmes aromatiques :

Dans cette partie, les systèmes binaires utilisés pour caler les paramètres d'interactions entre groupes contiennent au moins une molécule aromatique.

Sur la figure II.11. on observe des équilibres isobares à des pressions subcritiques inférieures ou égales à l'atmosphère. On observe sur le volet gauche de la figure, un comportement azéotropique ce qui est assez fréquent avec les aromatiques.

On peut constater que pour ces systèmes peu dissymétriques, PPR78 représente leur comportement très fidèlement.

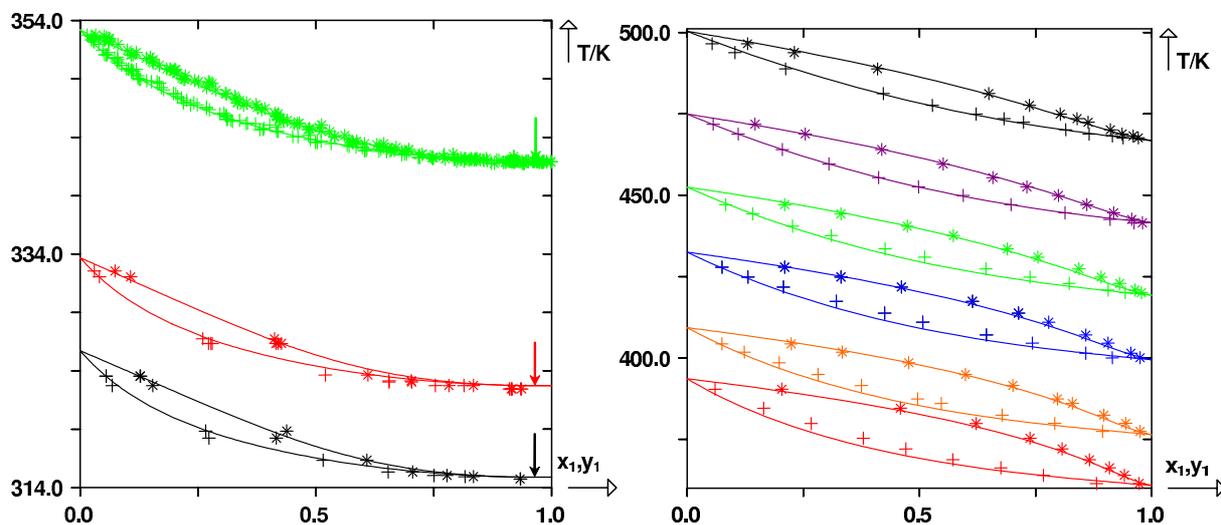


FIGURE II.11 – A gauche : système *n*-hexane(1)/benzène(2) à 3 pressions différentes : $P_1 = 0,4 \text{ bar}$, $P_2 = 0,53 \text{ bar}$, $P_3 = 1,0 \text{ atm}$. A droite : système naphthalène(1)/*n*-tétradécane(2) à 6 pressions différentes : $P_1 = 0,013 \text{ bar}$, $P_2 = 0,027 \text{ bar}$, $P_3 = 0,067 \text{ bar}$, $P_4 = 0,13$, $P_5 = 0,27$, $P_6 = 0,53$. Trait continu : calculé avec PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (→), azéotrope.

Sur la figure II.12 ci-après, on a représenté le système dissymétrique éthane(1)/benzène(2) à des températures supercritiques. Bien que les diagrammes de phases expérimentaux soient globalement bien représentés par le modèle, le voisinage des points critiques est généralement un peu moins bien prédit que le reste du diagramme (non visible sur la figure II.12).

Sur la figure II.13, plusieurs lieux des points critiques expérimentaux sont confrontés à ceux

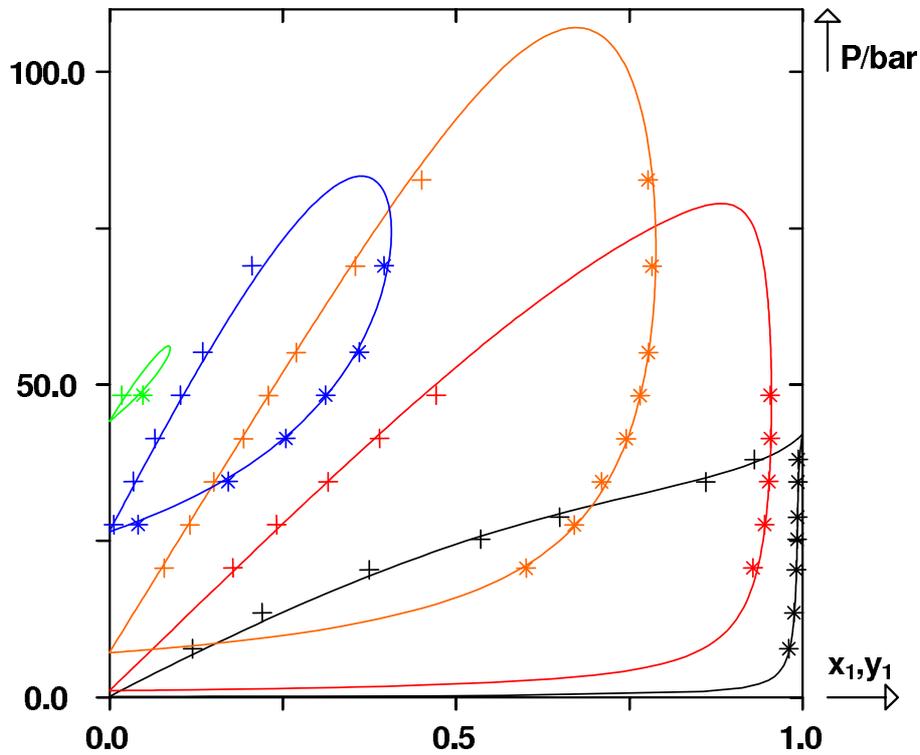


FIGURE II.12 – Système éthane(1)/benzène(2) à 5 températures différentes : $T_1 = 298,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,032$), $T_2 = 353,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,033$), $T_3 = 433,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,035$), $T_4 = 513,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,036$), $T_5 = 553,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,037$). Trait continu : calculé avec PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux.

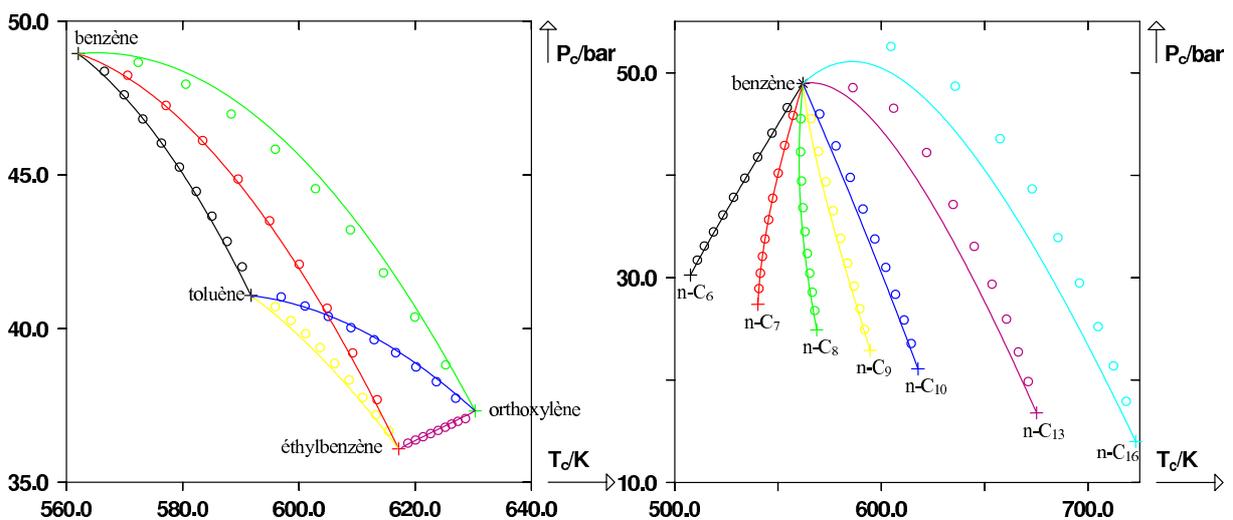


FIGURE II.13 – Lieux des points critiques de systèmes binaires constitués de deux molécules aromatiques à gauche, et d'alcane linéaires à i carbones ($n\text{-}C_i$) et de molécules aromatiques à droite. Trait continu : calculé avec PPR78. (+), point critique du n -alcane pur. (O), points critiques expérimentaux.

calculés par PPR78. On constate à l'instar des systèmes paraffiniques que les systèmes binaires avec au moins une molécule aromatique possèdent souvent un comportement de type I ou II d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT. Pour les systèmes constitués de deux molécules aromatiques, une très bonne représentation des LPC est obtenue. On remarquera que ces systèmes sont peu dissymétriques.

Concernant la représentation des systèmes *n*-alcane/benzène, la représentation des LPC pour les systèmes peu dissymétriques est très satisfaisante. Plus la différence de taille entre les molécules augmente et moins le LPC est correctement représenté par le modèle.

Systèmes naphthéniques :

La figure II.14 représente des diagrammes isobares et isothermes de système peu dissymétriques dans le domaine subcritique. On observe une excellente représentation des équilibres de phases. Sur le volet droit, on peut constater que les azéotropes sont prédits avec une grande précision.

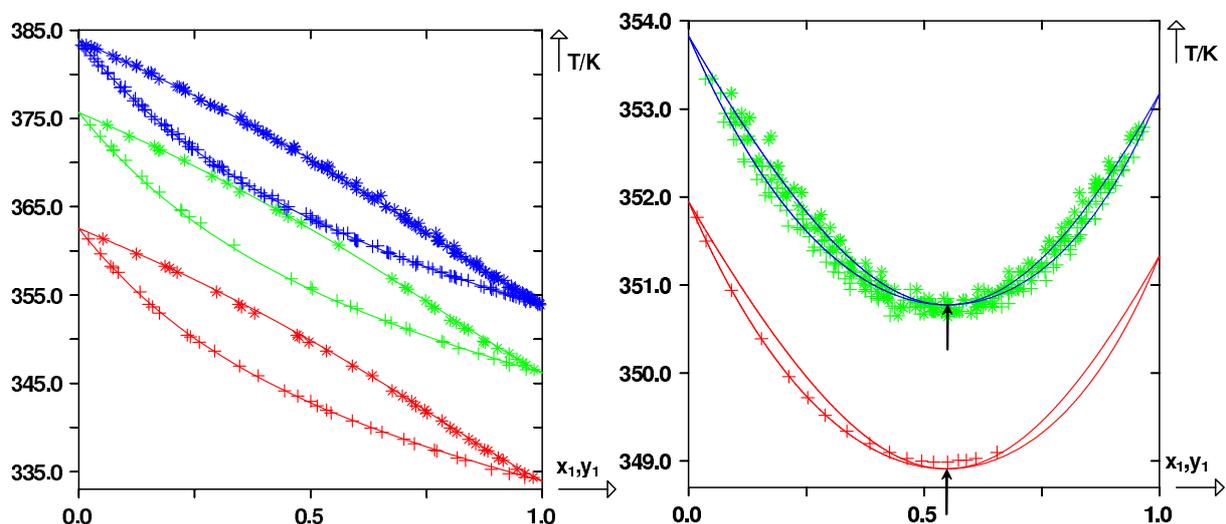


FIGURE II.14 – A gauche : système cyclohexane(1)/toluène(2) à 3 pressions différentes : $P_1 = 0,533 \text{ bar}$, $P_2 = 0,533 \text{ bar}$, $P_3 = 1,01320 \text{ bar}$. A droite : système benzène(1)/cyclohexane(2) à 2 pressions différentes : $P_1 = 0,957 \text{ bar}$, $P_2 = 1,0132 \text{ bar}$. Trait continu : calculé avec PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (—), azéotrope.

La figure II.15 ci-après représente des systèmes peu et très dissymétriques dans le domaine supercritique. Pour les systèmes peu dissymétriques (à droite), on restitue les équilibres de phases et les points critiques des mélanges très finement. A gauche, en revanche, bien que la prédiction reste satisfaisante, les écarts entre les points expérimentaux et ceux du modèle sont plus importants au voisinage des points critiques.

Enfin, sur la figure II.16, quelques LPC sont représentés. Comme précédemment, on observe à nouveau des comportements de type I ou II. Le bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées garantit la fiabilité du modèle.

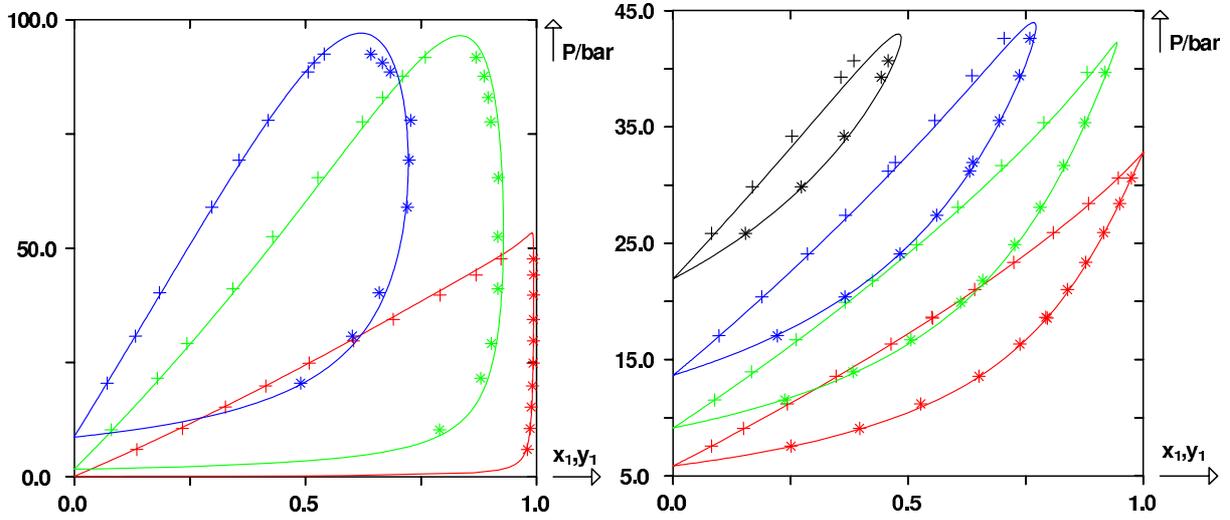


FIGURE II.15 – A gauche : système éthane(1)/méthylcyclohexane(2) à 3 températures différentes : $T_1 = 313,10 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0056$), $T_2 = 393,10 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,013$), $T_3 = 473,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,054$). A droite : système toluène(1)/tétraline(2) à 4 différentes températures : $T_1 = 573,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0019$), $T_2 = 602,80 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0023$), $T_3 = 632,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0028$), $T_4 = 672,30 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0035$). Trait continu : calculé avec PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux.

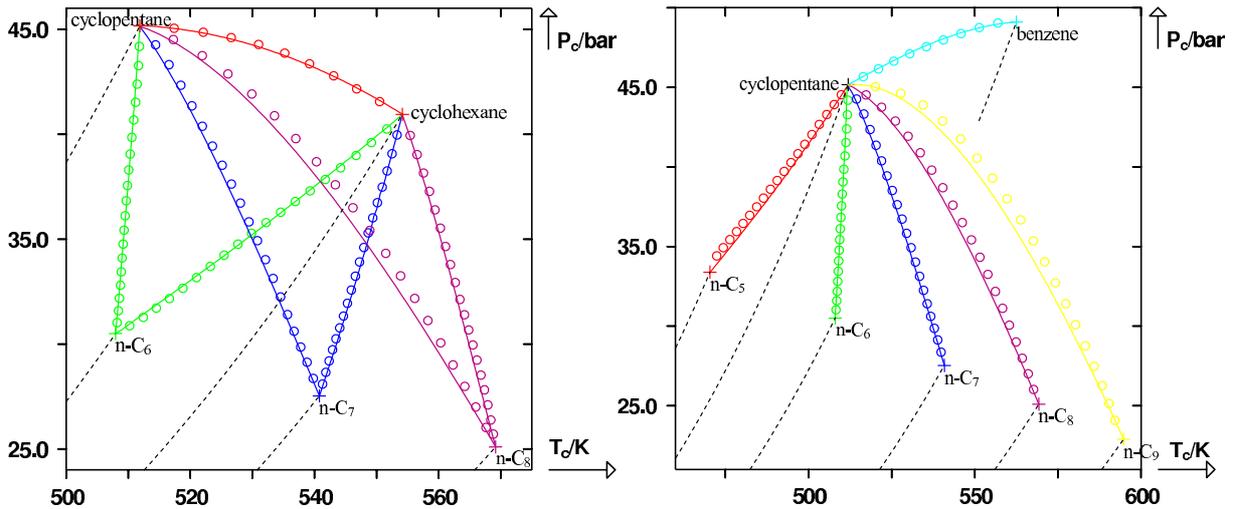


FIGURE II.16 – Lieux des points critiques de systèmes binaires constitués d'un cycloalcane et d'un alcane linéaire à i carbones ($n\text{-C}_i$) ou d'une molécule aromatique ou d'un cycloalcane. Trait continu : calculé avec PPR78. (+), point critique du n -alcane pur. (○), points critiques expérimentaux.

Conclusion :

Les paramètres d'interactions donnés dans le tableau II.4 entre groupes ont été ajustés sur un nombre très important de données expérimentales :

- Points de bulle : $n_{\text{bulle}} = 21139$,
- Points de rosée : $n_{\text{rosée}} = 15297$,
- Points critiques : $n_{\text{crit}} = 652$.

Ainsi, en tout, 37088 points expérimentaux ont été considérés.

Afin d'évaluer la précision du modèle, on définit des écarts moyens relatifs et absolus. Ces écarts sont précisément définis par la suite au paragraphe IV.2.3.

- Ecart absolu moyen sur la composition de la phase liquide : $\overline{\Delta x_1} = 0,013$,
Ecart relatif moyen sur la composition de la phase liquide : $F_{\text{obj,bulle}} = 4,47 \%$,
- Ecart absolu moyen sur la composition de la phase vapeur : $\overline{\Delta y_1} = 0,011$,
Ecart relatif moyen sur la composition de la phase vapeur : $F_{\text{obj,rosée}} = 5,72 \%$,
- Ecart absolu moyen sur la composition critique : $\overline{\Delta x_{c,1}} = 0,013$,
Ecart relatif moyen sur la composition critique : $F_{\text{obj,comp crit}} = 4,44 \%$,
- Ecart absolu moyen sur la pression critique : $\overline{\Delta P_c} = 4,84 \text{ bar}$,
- Ecart relatif moyen sur la pression critique : $F_{\text{obj,pres crit}} = 2,94 \%$.

On définit un écart global moyen par :

$$F_{\text{obj}} = \frac{F_{\text{obj,bulle}} + F_{\text{obj,rosée}} + F_{\text{obj,comp crit}} + F_{\text{obj,pres crit}}}{n_{\text{bulle}} + n_{\text{rosée}} + 2n_{\text{crit}}} = 4,95 \% \quad (\text{II.193})$$

On peut donc conclure que le modèle PPR78 possède une précision moyenne d'environ 5 % sur la représentation de systèmes binaires contenant des molécules de types paraffines, naphthènes et aromatiques.

II.7 Annexes

II.7.1 Calcul des paramètres Ω_a et Ω_b de l'équation de PENG-ROBINSON

Pour un corps pur, l'équation de PENG-ROBINSON s'écrit :

$$P(T,v) = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{II.194})$$

Les paramètres a et b de l'équations d'état sont définis par :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = \Omega_a \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = \Omega_b \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ m = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{si } \omega \leq 0,491 \\ 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{sinon} \end{cases} \\ R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{II.195})$$

L'équation d'état de PENG-ROBINSON doit vérifier au point critique les spécifications suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} P(T_c, v_c) = P_c \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.196})$$

Les inconnues du problème sont : les coefficients Ω_a et Ω_b intervenant dans les expressions des paramètres a et b de l'équation d'état ainsi que le volume molaire critique v_c , ou de manière équivalente z_c , le facteur de compressibilité molaire critique, défini par $z_c = \frac{P_c \cdot v_c}{R \cdot T_c}$.

- **Première partie de la résolution :**

A partir de l'équation d'état explicite en pression de PENG-ROBINSON, il est possible de calculer les dérivées première et seconde de la pression P par rapport au volume molaire v :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \right) \right]_T \\ &= -\frac{R \cdot T}{(v-b)^2} + \frac{2a \cdot (v+b)}{[v(v+b) + b(v-b)]^2} \end{aligned} \quad (\text{II.197})$$

et

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T &= \left[\frac{\partial^2}{\partial v^2} \left(\frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \right) \right]_T \\ &= 2 \frac{R \cdot T}{(v-b)^3} - 2a \cdot \frac{2b^2 + 3(v+b)^2}{[v(v+b) + b(v-b)]^3} \end{aligned} \quad (\text{II.198})$$

Au point critique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \iff \frac{R \cdot T_c}{a(T_c)} = \frac{2(v_c+b)(v_c-b)^2}{[v_c(v_c+b) + b(v_c-b)]^2} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \iff \frac{R \cdot T_c}{a(T_c)} = \frac{(3v_c^2 + 6v_c b + 5b^2)(v_c-b)^3}{[v_c(v_c+b) + b(v_c-b)]^3} \end{array} \right. \quad (\text{II.199})$$

En combinant les deux équations du système (II.199), on obtient une équation polynomiale de degré 3 par rapport à b :

$$3b^3 + 3v_c b^2 + 3v_c^2 b - v_c^3 = 0 \quad (\text{II.200})$$

Le changement de variable $\eta_c = \frac{b}{v_c}$ s'impose.

L'équation (II.200) devient :

$$\boxed{3\eta_c^3 + 3\eta_c^2 + 3\eta_c - 1 = 0} \quad (\text{II.201})$$

La variable η_c est la **densité critique réduite par rapport au covolume**.

La résolution de cette équation polynomiale (II.201) de degré 3 (par la méthode de CARDAN par exemple) amène :

$$\eta_c = \frac{1}{3} \left[\sqrt[3]{8 + 6\sqrt{2}} - \sqrt[3]{-8 + 6\sqrt{2}} - 1 \right] \quad (\text{II.202})$$

soit une valeur approximative :

$$\eta_c \simeq 0,253076$$

Par ailleurs, la variable η_c peut être exprimée en fonction des inconnues du problème :

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{b}{v_c} \\ &= \frac{\Omega_b \cdot R \cdot T_c / P_c}{v_c} \\ &= \frac{\Omega_b}{z_c} \end{aligned} \quad (\text{II.203})$$

• **Seconde partie :**

D'après (II.199) :

$$\frac{R \cdot T_c}{a(T_c)} = \frac{2(v_c + b)(v_c - b)^2}{[v_c(v_c + b) + b(v_c - b)]^2}$$

Le membre de gauche de cette équation peut s'écrire, en utilisant l'expression de $a(T_c)$:

$$\frac{R \cdot T_c}{a(T_c)} = \frac{z_c}{\Omega_a v_c} \quad (\text{II.204})$$

En utilisant le changement de variables $\eta_c = b / v_c$ dans le membre droit de l'équation, on obtient :

$$\frac{z_c}{\Omega_a v_c} = \frac{2v_c^3(1 + \eta_c)(1 - \eta_c)^2}{v_c^4 [(1 + \eta_c)^2 - 2\eta_c^2]^2} \quad (\text{II.205})$$

Posons :

$$A = \frac{\Omega_a}{z_c \cdot \eta_c} \quad (\text{II.206})$$

L'équation (II.205) devient :

$$\boxed{\frac{1}{A\eta_c} = \frac{2(1 + \eta_c)(1 - \eta_c)^2}{[(1 + \eta_c)^2 - 2\eta_c^2]^2}} \quad (\text{II.207})$$

• **Troisième partie :**

En partant de l'équation de PENG-ROBINSON écrite au point critique :

$$P_c = \frac{R \cdot T_c}{v_c - b} - \frac{a(T_c)}{v_c(v_c + b) + b(v_c - b)} \quad (\text{II.208})$$

et en utilisant les deux changements de variables précités [$\eta_c = b / v_c$ et $A = \Omega_a / (z_c \eta_c)$], on montre que l'équation II.208 s'écrit :

$$z_c = \frac{1}{1 - \eta_c} - \frac{A\eta_c}{1 + 2\eta_c - \eta_c^2} \quad (\text{II.209})$$

• **Bilan :**

Les trois inconnues du problème sont Ω_a , Ω_b et z_c .

En effectuant les deux changements de variables précités : $\left\{ \begin{array}{l} \eta_c = \frac{b}{v_c} \\ A = \frac{\Omega_a}{z_c \cdot \eta_c} \end{array} \right.$, les trois

inconnues du problème deviennent A , η_c et z_c .

Les trois équations permettant la détermination de ces trois inconnues sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} P(T_c, v_c) = P_c \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T (T_c, v_c) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.210})$$

Ce système est équivalent au système suivant dans les variables (A, η_c, z_c) :

$$\left\{ \begin{array}{l} z_c = \frac{1}{1 - \eta_c} - \frac{A\eta_c}{1 + 2\eta_c - \eta_c^2} \\ \frac{1}{A\eta_c} = \frac{2(1 + \eta_c)(1 - \eta_c)^2}{[(1 + \eta_c)^2 - 2\eta_c^2]^2} \\ 0 = 3\eta_c^3 + 3\eta_c^2 + 3\eta_c - 1 \end{array} \right. \quad (\text{II.211})$$

Le système résolu s'écrit alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_c = \frac{1}{3} \left[\sqrt[3]{8 + 6\sqrt{2}} - \sqrt[3]{-8 + 6\sqrt{2}} - 1 \right] \\ A = \frac{[(1 + \eta_c)^2 - 2\eta_c^2]^2}{2\eta_c(1 + \eta_c)(1 - \eta_c)^2} \\ z_c = \frac{1}{1 - \eta_c} - \frac{A\eta_c}{1 + 2\eta_c - \eta_c^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.212})$$

Numériquement, le calcul effectué à partir du logiciel de programmation fortran 77 amène :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_c = 2,530765865415995 \cdot 10^{-1} \\ A = 5,877359948604403 \\ z_c = 3,074013086987040 \cdot 10^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{II.213})$$

Des formules (II.203) et (II.206), on déduit la valeur des paramètres Ω_a et Ω_b :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega_a = 4,572355289213825 \cdot 10^{-1} \\ \Omega_b = 7,779607390388851 \cdot 10^{-2} \end{array} \right. \quad (\text{II.214})$$

II.7.2 Calcul du coefficient d'interaction binaire par la méthode PPR78

On se propose de calculer le paramètre $k_{12}(T)$ du système propane(1)/*n*-décane(2) à la température $T = 290,0 \text{ K}$.

Les température et pression critiques, ainsi que le facteur acentrique sont donnés dans le tableau ci-après :

Composé i	$T_{c,i}/K$	$P_{c,i}/bar$	ω_i
Propane (1)	369,83	42,48	0,152
<i>n</i> -décane (2)	617,70	21,10	0,490

TABLE II.5 – Température et pression critiques et facteur acentrique du propane et du *n*-décane

► Décomposition en groupes :

Le propane est constitué de deux groupes 1 (CH_3) et d'un groupe 2 (CH_2).

Le *n*-décane est constitué de deux groupes 1 (CH_3) et de huit groupes 2 (CH_2).

► Calcul des paramètres α :

α_{ik} représente la fraction de molécule i occupée par le groupe k .

– La fraction de propane (molécule 1) occupée par le groupe 1 est :

$$\alpha_{11} = \frac{\text{Nombre de groupes 1 dans molécule 1}}{\text{Nombre total de groupes dans molécule 1}} = \frac{2}{3}$$

– La fraction de propane (molécule 1) occupée par le groupe 2 est :

$$\alpha_{12} = \frac{\text{Nombre de groupes 2 dans molécule 1}}{\text{Nombre total de groupes dans molécule 1}} = \frac{1}{3}$$

– La fraction de *n*-décane (molécule 2) occupée par le groupe 1 est :

$$\alpha_{21} = \frac{\text{Nombre de groupes 1 dans molécule 2}}{\text{Nombre total de groupes dans molécule 2}} = \frac{2}{10} = \frac{1}{5}$$

– La fraction de *n*-décane (molécule 2) occupée par le groupe 2 est :

$$\alpha_{22} = \frac{\text{Nombre de groupes 2 dans molécule 2}}{\text{Nombre total de groupes dans molécule 2}} = \frac{8}{10} = \frac{4}{5}$$

► Calcul du paramètre E_{12} :

A l'heure actuelle, $N_g = 15$ groupes sont définis par le modèle PPR78. Tous les paramètres α_{ik} autres que α_{11} , α_{12} , α_{21} et α_{22} sont nuls.

$$E_{12} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{15} \sum_{\ell=1}^{15} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{i\ell} - \alpha_{j\ell}) A_{k\ell} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{k\ell}}{A_{k\ell}} - 1 \right)}$$

$$E_{12} = -\frac{1}{2} \left[(\alpha_{11} - \alpha_{21})(\alpha_{12} - \alpha_{22}) \times A_{12} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{12}}{A_{12}} - 1 \right)} \right. \\ \left. + (\alpha_{12} - \alpha_{22})(\alpha_{11} - \alpha_{21}) \times A_{21} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{21}}{A_{21}} - 1 \right)} \right]$$

Sachant que $A_{12} = A_{21} = 74,81 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $B_{12} = B_{21} = 165,7 \cdot 10^6 \text{ Pa}$:

$$E_{12} = -(\alpha_{11} - \alpha_{21})(\alpha_{12} - \alpha_{22}) \times A_{12} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{12}}{A_{12}} - 1 \right)} = 16,85 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad (\text{II.215})$$

► **Calcul des paramètres a_i et b_i de l'équation d'état pour chaque corps pur i à 290,0 K :**

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau ci-après

Composé i	$a_i/u.S.I.$	$b_i/(m^3 \cdot mol^{-1})$
Propane (1)	1,1630	$5,6313 \cdot 10^{-5}$
n -décane (2)	10,194	$1,8936 \cdot 10^{-4}$

TABLE II.6 – Paramètres a et b du propane et du n -décane

► **Calcul de $k_{12}(290,0 \text{ K})$:**

On note $\delta_i = \sqrt{a_i/b_i}$. En utilisant l'équation (II.192) :

$$k_{12}(290,0 \text{ K}) = \frac{E_{12} - (\delta_1 - \delta_2)^2}{2\delta_1 \cdot \delta_2} = 1,7970 \cdot 10^{-2} \quad (\text{II.216})$$

Bibliographie

- [1] J. LEVELT SENGERS, How fluids unmix : discoveries by the school of Van der Waals and Kamerlingh Onnes, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, Netherlands, 2002.
- [2] J. D. VAN DER WAALS, On the continuity of the gaseous and liquid states (Over de continuïteit van den gas- en vloeistoofstand), Ph.D. thesis, Leiden (1873).
- [3] P. H. VAN KONYNENBURG, Critical lines and Phase Equilibria in binary mixtures, Ph.D. thesis, University of California, Los Angeles, USA (1968).
- [4] J. O. VALDERRAMA, The state of the cubic equations of state, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1603–1618.
- [5] R. CLAUSIUS, Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur, *Annalen der Physik und Chemie* 245(3) (1880) 337–357.
- [6] D. BERTHELOT, Quelques remarques sur l'équation caractéristique des fluides, *Livre jubilaire dédié à H.A. LORENTZ* (1900) 417–446.
- [7] O. REDLICH, J. N. S. KWONG, On the thermodynamics of solutions ; an equation of state ; fugacities of gaseous solutions, *Chemical reviews* 44(1) (1949) 233–244.
- [8] G. SOAVE, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science* 27(6) (1972) 1197–1203.
- [9] G. M. WILSON, A new expression for the excess free energy of mixing., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [10] D.-Y. PENG, D. B. ROBINSON, A new two-constant equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15(1) (1976) 59–64.
- [11] D.-Y. PENG, D. B. ROBINSON, The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs, *Gas Processors Association, Research Report RR-28*.
- [12] A. PÉNELOUX, E. RAUZY, R. FREZE, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilibria* 8(1) (1982) 7–23.
- [13] W. ABDOUL, E. RAUZY, A. PÉNELOUX, Group-contribution equation of state for correlating and predicting thermodynamic properties of weakly polar and nonassociating mixtures. Binary and multicomponent systems, *Fluid Phase Equilibria* 68 (1991) 47–102.
- [14] Y. S. WEI, R. J. SADUS, Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria, *AIChE Journal* 46(1) (2000) 169–196.
- [15] P. L. CHUEH, J. M. PRAUSNITZ, Vapor-liquid equilibria at high pressures. Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures., *AIChE Journal* 13(6) (1967) 1099–1107.
- [16] G. GAO, J.-L. DARIDON, H. SAINT-GUIRONS, P. XANS, A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state : binary light hydrocarbon systems, *Fluid Phase Equilibria* 74 (1992) 85–93.
- [17] R. STRYJEK, Correlation and prediction of VLE data for n-alkane mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 56 (1990) 141–152.
- [18] A. KORDAS, K. MAGOULAS, S. STAMATAKI, D. TASSIOS, Methane-hydrocarbon interaction parameters correlation for the Peng-Robinson and the t-mPR equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 112(1) (1995) 33–44.
- [19] J. O. VALDERRAMA, A. A. IBRAHIM, L. A. CISTERNAS, Temperature-dependent interaction parameters in cubic equations of state for nitrogen-containing mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 59(2) (1990) 195–205.

-
- [20] J. O. VALDERRAMA, P. F. ARCE, A. A. IBRAHIM, Vapor-liquid equilibrium of H₂S-hydrocarbon mixtures using a generalized cubic equation of state, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 77(6) (1999) 1239–1243.
- [21] H. NISHIUMI, T. ARAI, K. TAKEUCHI, Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family, *Fluid Phase Equilibria* 42 (1988) 43–62.
- [22] M. L. MICHELSEN, J. M. MOLLERUP, *Thermodynamics Models : Fundamentals and Computational Aspects*, GP-Tryk A/S, Denmark, 2004.
- [23] R. A. HEIDEMANN, Excess free energy mixing rules for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria* 116 (1996) 454–464.
- [24] M.-J. HURON, J. VIDAL, New mixing rules in simple equations of state for strongly non-ideal mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 3 (1979) 255–271.
- [25] J. VIDAL, *Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, Editions Technip, Paris, 1997.
- [26] M. L. MICHELSEN, A modified HURON-VIDAL mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilibria* 60 (1990) 213–219.
- [27] T. HOLDERBAUM, J. GMEHLING, PSRK : A group contribution equation of state based on UNIFAC, *Fluid Phase Equilibria* 70 (1991) 251–265.
- [28] S. DAHL, M. L. MICHELSEN, High pressure vapour-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state, *AIChE Journal* 36(12) (1990) 1829–1836.
- [29] D. S. H. WONG, S. I. A. SANDLER, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE Journal* 38 (1992) 671–680.
- [30] C. BOUKOUVALAS, N. SPILIOTIS, P. COUTSIKOS, N. TZOUVARAS, D. TASSIOS, Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model : a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 92 (1994) 75–106.
- [31] N. TZOUVARAS, On standard and reference states compatible with the LCVM model, *Fluid Phase Equilibria* 97 (1994) 53–60.
- [32] J. AHLERS, J. GMEHLING, Development of an universal group contribution equation of state. I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 191 (2001) 177–188.
- [33] J. AHLERS, J. GMEHLING, Development of an universal group contribution equation of state. 2. Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 3489–3498.
- [34] E. VOUTSAS, K. MAGOULAS, D. TASSIOS, Universal mixing rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems : results with the Peng-Robinson equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 6238–6246.
- [35] A. PÉNELOUX, W. ABDOUL, E. RAUZY, Excess functions and equations of state, *Fluid Phase Equilibria* 47(2-3) (1989) 115–132.
- [36] O. REDLICH, E. L. DERR, G. J. PIEROTTI, Group Interaction. I. A model for interaction in solutions, *Journal of the American Chemical Society* 81 (1959) 2283–2285.
- [37] J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 224(2) (2004) 285–304.
-

- [38] J.-N. JAUBERT, S. VITU, F. MUTELET, J.-P. CORRIOU, Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds, Fluid Phase Equilibria 237(1-2) (2005) 193–211.
- [39] S. VITU, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, Fluid Phase Equilibria 243(1-2) (2006) 9–28.
- [40] S. VITU, R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Predicting the phase equilibria of CO_2 + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method), Journal of Supercritical Fluids 45(1) (2008) 1–26.
- [41] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method), Industrial & Engineering Chemistry Research 47(6) (2008) 2033–2048.
- [42] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Hydrogen Sulfide group to the PPR78 model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), Industrial & Engineering Chemistry Research (2008) DOI : 10.1021/ie800799z.
- [43] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the sulfhydryl group ($-SH$) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), Journal of Chemical Thermodynamics 40(9) (2008) 1331–1341.

Calcul des diagrammes d'équilibre de phases

Introduction

Dans ce chapitre, on s'attache à décrire les procédures de calcul des diagrammes de phases isothermes et isobares ainsi que des diagrammes d'équilibre de phases globaux. Pour ce faire, on définit pour chaque type de calcul (calcul d'un LPC, d'une ligne triphasique, etc.) le jeu d'équations ainsi que le nombre de variables et d'inconnues du problème, puis on présente une méthode numérique adaptée à sa résolution.

Tous les calculs sont réalisés à partir d'une équation d'état cubique (REDLICH-KWONG-SOAVE, ou PENG-ROBINSON). Dans la plupart des cas, ces calculs admettent plusieurs solutions. Parmi ces solutions multiples, l'une d'entre elles correspond à la solution stable, c'est-à-dire physiquement réaliste tandis que les autres correspondent à des états non stables. L'analyse de la stabilité des phases est donc une étape déterminante dans la phase de recherche des solutions. Pour cette raison, la première partie de ce chapitre décrit la stabilité thermodynamique des mélanges et passe en revue toutes les notions nécessaires à la compréhension des algorithmes de calcul décrits dans la seconde partie.

III.1 Stabilité et second principe

La stabilité d'une solution est une étude qui a pour but de déterminer si une solution de température, pression et composition données existe à l'état monophasique ou conduit à un équilibre entre plusieurs phases. Pour ce faire, plusieurs voies sont envisageables :

- on peut faire l'étude de la stabilité locale, c'est-à-dire comparer la stabilité de la solution monophasique à celle d'une solution multiphasique infiniment voisine de la première. Cette étude permet de dire si une solution est instable ou pas.
- on peut également faire l'étude de la stabilité globale. Celle-ci consiste à comparer la stabilité de la solution monophasique avec la stabilité d'une solution multiphasique non nécessairement infiniment voisine de la précédente. Cette étude permet de distinguer parmi les états non instables, les états stables et les états métastables.

Pour résumer, une solution peut être :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{instable} \\ \text{non instable} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{métastable} \\ \text{stable} \end{array} \right. .$$

Nous allons à présent montrer que le problème de stabilité est complètement lié au second principe de la thermodynamique et à la création d'entropie.

Pour cela, considérons une transformation amenant un système isolé (i.e. un système n'échangeant ni travail, ni matière, ni chaleur avec le milieu extérieur) d'un état α à un état β . Le second principe de la thermodynamique appliqué à ce système stipule que la variation d'entropie du système est égale à l'entropie créée à l'intérieur du système :

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha = S_C \geq 0 \quad (\text{III.1})$$

L'entropie créée au cours d'une transformation est une grandeur positive ou nulle. Toute transformation subie par un système isolé dans l'état α conduit à un état β d'entropie nécessairement supérieure :

$$S_\beta \geq S_\alpha \quad (\text{III.2})$$

L'évolution d'un système thermodynamique vers un état stable est régie par le second principe de la thermodynamique. Quelle que soit la nature de la transformation subie par le système, l'entropie créée en son sein doit nécessairement être positive.

Afin d'illustrer ce propos, on considère un système fermé contenant un fluide (soit un constituant pur, soit un mélange). Le premier et le second principe de la thermodynamique appliqués à ce système s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta W + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_C \end{array} \right. \quad (\text{III.3})$$

où :

- U et S sont resp. l'énergie interne et l'entropie du système,
- W est le travail échangé entre le système et le milieu extérieur. On se limite dans cet exemple au travail réversible des forces de pression et dans ce cas : $\delta W = -P \cdot dV$,
- Q est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur,
- T et V sont resp. les température et volume du système,
- S_C désigne l'entropie créée dans le système.

Le second principe peut être écrit :

$$\delta Q = T \cdot dS - T \cdot \delta S_C \quad (\text{III.4})$$

En injectant cette relation dans l'expression du premier principe, il vient :

$$dU = -P \cdot dV + TdS - T \cdot \delta S_C \quad (\text{III.5})$$

On définit à présent la notion de potentiel thermodynamique :

Définition : Potentiel thermodynamique

On appelle *potentiel thermodynamique*, une grandeur d'état Φ qui, pour certains modes d'évolution, est astreinte par le second principe à ne jamais croître ($d\Phi \leq 0$).

Par exemple, dans le cas d'une transformation adiabatique, $-S$ est potentiel thermodynamique. De même, d'après la relation (III.5), l'énergie interne U est un potentiel thermodynamique pour les transformations isentropiques et isochores. C'est le **potentiel thermodynamique à S et V constants**.

L'enthalpie du système est définie par la relation :

$$H = U + P \cdot V \quad (\text{III.6})$$

Par différentiation et, en tenant compte de l'équation (III.5), on obtient :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP - T \cdot \delta S_C \quad (\text{III.7})$$

L'enthalpie est donc potentiel thermodynamique à S et P constants.

L'énergie de HELMHOLTZ est définie par la relation :

$$A = U - T \cdot S \quad (\text{III.8})$$

Par différentiation et, toujours en tenant compte de l'équation (III.5), on trouve :

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV - T \cdot \delta S_C \quad (\text{III.9})$$

L'énergie de HELMHOLTZ est donc potentiel thermodynamique à T et V constants.

Enfin, l'énergie libre de GIBBS est définie par :

$$G = H - T \cdot S = A + P \cdot V \quad (\text{III.10})$$

En différentiant cette relation et en utilisant l'équation (III.9), il vient :

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP - T \cdot \delta S_C \quad (\text{III.11})$$

L'énergie de GIBBS est donc potentiel thermodynamique à T et P constants.

La condition d'évolution des systèmes $\delta S_C \geq 0$ va donc naturellement conduire à :

$$\boxed{(dU)_{S,V} \leq 0 \quad \text{ou} \quad (dH)_{S,P} \leq 0 \quad \text{ou} \quad (dA)_{T,V} \leq 0 \quad \text{ou} \quad (dG)_{T,P} \leq 0} \quad (\text{III.12})$$

On notera que lorsque l'état d'équilibre est atteint : $\delta S_C = 0$ et $d\Phi = 0$.

III.2 Stabilité locale d'une phase

Les inégalités que l'on vient d'établir [équation (III.12)] sont très importantes pour les études de stabilité des systèmes. On les applique dans ce qui suit à l'étude de la stabilité des phases.

Une condition nécessaire d'existence d'un système monophasique est qu'il soit plus stable que tous les systèmes diphasiques infiniment voisins (ou *adjacents*).

On s'intéresse à présent aux deux critères de **stabilité locale des phases**. Ces deux critères permettent de savoir si un système monophasique est instable ou pas. Il y a tout d'abord le critère de stabilité thermomécanique, puis le critère de stabilité par rapport à la diffusion. Ils font l'objet des deux paragraphes qui suivent.

III.2.1 Stabilité thermomécanique

Considérons un système monophasique que l'on caractérise par les variables d'état (S, V, n) . Divisons-le arbitrairement en deux sous-systèmes (S_1, V_1, n_1) et (S_2, V_2, n_2) que nous perturbons comme indiqué sur la figure III.1 afin d'obtenir un état adjacent constitué de deux phases $(S_1 - \delta S, V_1 - \delta V, n_1)$ et $(S_2 + \delta S, V_2 + \delta V, n_2)$, de sorte que l'entropie et le volume du système global ne varient pas.

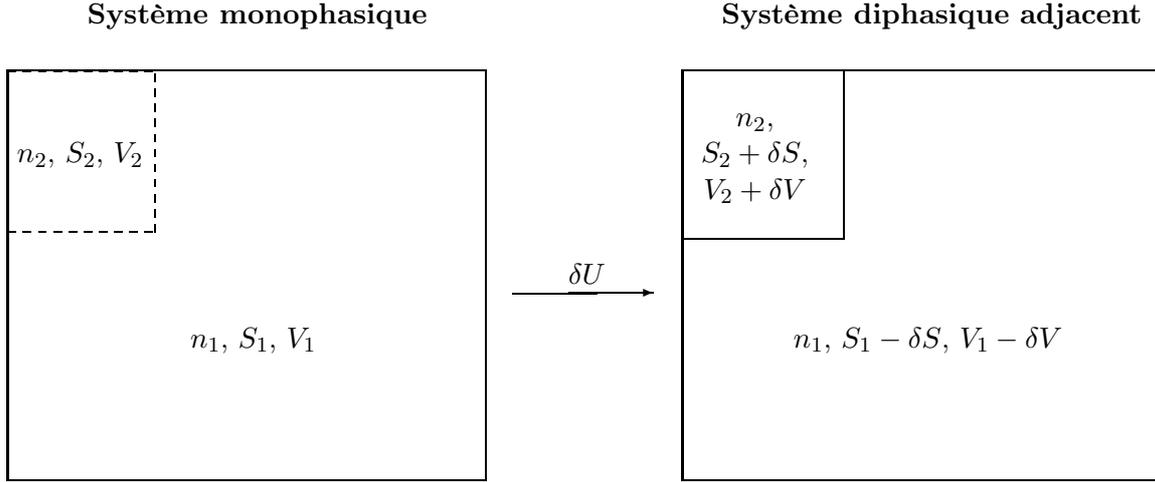


FIGURE III.1 – Création d'un système diphasique adjacent à un système monophasique.

La transformation s'effectuant à volume V , entropie S et composition n constants, il suffit d'utiliser le critère $(dU)_{S,V,n} \leq 0$ pour savoir si la formation d'un état diphasique adjacent est envisageable. Si l'énergie interne du système monophasique est inférieure à l'énergie interne du système diphasique, le système monophasique est plus stable. Toute perturbation infinitésimale conduisant à faire augmenter son énergie interne le rendra donc moins stable. Si au contraire, l'énergie interne du système monophasique est supérieure à l'énergie interne du système diphasique, il existe des systèmes diphasiques plus stables que le système monophasique. Le système monophasique est instable.

La variation d'énergie interne entre le système monophasique et le système diphasique, notée δU vaut :

$$\delta U = U_{\text{système diphasique}} - U_{\text{système monophasique}}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} U_{\text{système diphasique}} &= U(n_2, S_2 + \delta S, V_2 + \delta V) + U(n_1, S_1 - \delta S, V_1 - \delta V) \\ U_{\text{système monophasique}} &= U(n_2, S_2, V_2) + U(n_1, S_1, V_1) \end{cases} .$$

En utilisant un développement limité au second ordre :

$$\begin{aligned} U(n_1, S_1 - \delta S, V_1 - \delta V) - U(n_1, S_1, V_1) &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{n,V} \Big|_{n_1, S_1, V_1}}_T (-\delta S) + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n,S} \Big|_{n_1, S_1, V_1}}_{-P} (-\delta V) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{n,V} \Big|_{n_1, S_1, V_1} \delta S^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{n,S} \Big|_{n_1, S_1, V_1} \delta V^2 \\ &+ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Big|_{n_1, S_1, V_1} \delta V \delta S + o(\|\delta S, \delta V\|^2) \end{aligned}$$

De même :

$$U(n_2, S_2 + \delta S, V_2 + \delta V) - U(n_1, S_1, V_1) = T \cdot \delta S - P \cdot \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{n, V} \Big|_{n_2, S_2, V_2} \delta S^2 \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{n, S} \Big|_{n_2, S_2, V_2} \delta V^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Big|_{n_2, S_2, V_2} \delta V \delta S + o(\|\delta S, \delta V\|^2)$$

Par ailleurs : $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{n, V} \Big|_{n_1, S_1, V_1} = \frac{T}{n_1 \cdot c_v}$ et $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{n, V} \Big|_{n_2, S_2, V_2} = \frac{T}{n_2 \cdot c_v}$, où c_v désigne la capacité calorifique molaire à volume constant du système monophasique.

On note alors :

$$U''_{SS} = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{T}{c_v} \quad (\text{III.13})$$

De la même manière, on peut montrer que :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{n, S} \Big|_{n_i, S_i, V_i} = \frac{c_P}{n_i \cdot c_v \cdot \kappa_T \cdot v} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \Big|_{n_i, S_i, V_i} = \frac{-\alpha \cdot T}{n_i \cdot \kappa_T \cdot c_v}$$

avec v , le volume molaire du système monophasique, $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ et $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$.

On définit alors :

$$U''_{VV} = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{c_P}{c_v \cdot \kappa_T \cdot v} \quad \text{et} \quad U''_{SV} = - \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{\alpha \cdot T}{\kappa_T \cdot c_v} \quad (\text{III.14})$$

Finalement, δU s'identifie à la forme quadratique suivante :

$$\delta U = \frac{1}{2} (U''_{SS} \delta S^2 + 2U''_{SV} \delta S \delta V + U''_{VV} \delta V^2) + o(\|\delta S, \delta V\|^2) \quad (\text{III.15})$$

On définit Δ comme le déterminant de la matrice hessienne associée à la forme quadratique :

$$\Delta = \begin{vmatrix} U''_{SS} & U''_{SV} \\ U''_{SV} & U''_{VV} \end{vmatrix} \quad (\text{III.16})$$

La solution monophasique sera stable si et seulement si cette forme quadratique est positive quels que soient δS et δV . En utilisant la méthode de réduction des formes quadratiques de GAUSS, on peut montrer :

$$\delta U > 0 \iff \begin{cases} U''_{SS} > 0 \\ \Delta = U''_{SS} U''_{VV} - (U''_{SV})^2 > 0 \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

- $U''_{SS} > 0$ amène immédiatement $c_v > 0$ qui est le **condition de stabilité thermique**.
- En remarquant que Δ s'écrit $\Delta = \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{T}{c_v \cdot \kappa_T \cdot v}$, on déduit la **condition de stabilité mécanique** : $\kappa_T > 0$.

Avec une équation d'état cubique, il est possible de calculer des états instables, c'est-à-dire des états violant les conditions précédemment énoncées.

A titre d'exemple, on trace l'isotherme de VAN DER WAALS d'un corps pur (voir figure III.2).

D'après la définition de κ_T , $\kappa_T > 0 \iff \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0$.

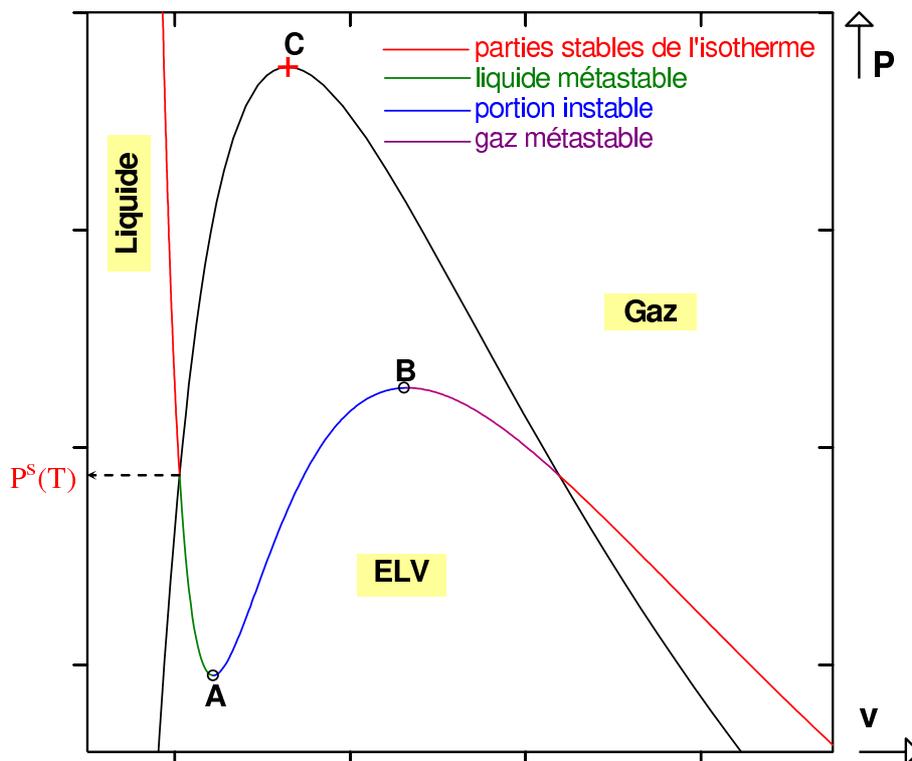


FIGURE III.2 – Isotherme subcritique de VAN DER WAALS d'un corps pur. Représentation des états stables, métastables et instables. C , point critique. A et B , bornes du domaine des états instables.

Le critère de stabilité mécanique impose donc que la pression soit une fonction décroissante du volume molaire. Sur la figure III.2, on constate que le long de l'arc \widehat{AB} , ce n'est pas le cas. Les états calculés par l'équation d'état compris entre les points A et B de l'isotherme violent donc le critère de stabilité mécanique. Ce sont des états instables.

Bien entendu, ces critères de stabilité thermomécanique s'appliquent de la même façon aux mélanges multiconstituants.

III.2.2 Stabilité par rapport à la diffusion

Dans le cas des mélanges de deux constituants ou plus, un critère de stabilité lié à la composition du système est à prendre en compte.

En effet, le système sera déclaré instable si une perturbation créée par un changement de composition rend le système plus stable (i.e. fait diminuer son énergie de GIBBS à T et P constantes).

Considérons un système multiconstituant (n_c est le nombre de constituants dans le mélange) décrit par la figure III.3.

On note $n_{k,i}$, la quantité de matière du constituant i dans le sous-système k . On perturbe de manière infinitésimale le système multiconstituant de sorte que deux phases de compositions différentes mais infiniment voisines apparaissent.

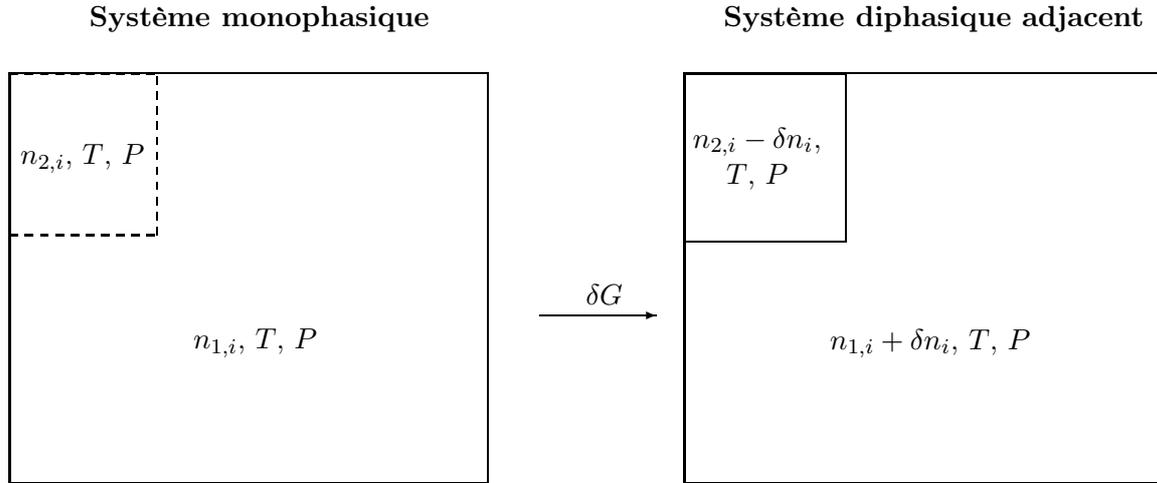


FIGURE III.3 – Création d'un état diphasique adjacent dans un système multiconstituant monophasique.

Comme on se place à température et pression fixées, on considère l'énergie de GIBBS G du système qui est potentiel thermodynamique.

La variation d'énergie de GIBBS accompagnant la formation de la solution diphasique s'écrit :

$$\delta G = G_{\text{solution diphasique}} - G_{\text{solution monophasique}} \quad (\text{III.18})$$

avec :

$$\begin{cases} G_{\text{système diphasique}} &= G(T, P, n_{1,i} + \delta n_i) + G(T, P, n_{2,i} - \delta n_i) \\ G_{\text{système monophasique}} &= G(T, P, n_{1,i}) + G(T, P, n_{2,i}) \end{cases} .$$

On note $\delta \mathbf{n} = (\delta n_1, \dots, \delta n_{n_c})$, le vecteur des variations des quantités de matière.

En utilisant un développement limité au second ordre sur l'énergie de GIBBS du sous-système 1 dans la solution diphasique, il vient :

$$G(T, P, n_{1,i} + \delta n_i) - G(T, P, n_{1,i}) = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i^0 \cdot \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} G_{ij,1}^0 \cdot \delta n_i \cdot \delta n_j + o(\|\delta \mathbf{n}\|^2) \quad (\text{III.19})$$

avec :

- $\mu_i^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}}$, le potentiel chimique du constituant i dans le mélange monophasique. Le potentiel chimique du constituant i étant une grandeur intensive, il est identique dans chacun des sous-systèmes de la solution monophasique.

- $G_{ij,k}^0 = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T, P} \Bigg|_{\text{sous-système } k \text{ dans solution monophasique}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{k \neq j}} \Bigg|_{\text{sous-système } k \text{ dans solution monophasique}}$ est la dérivée se-

conde de G par rapport aux quantités de matière des constituants i et j dans le sous-système k du mélange monophasique. Cette grandeur étant extensive, elle n'est pas identique dans chacun des sous-systèmes du mélange monophasique.

De même, pour l'énergie de GIBBS du sous-système 2 dans la solution diphasique, on a :

$$G(T, P, n_{2,i} - \delta n_i) - G(T, P, n_{2,i}) = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i^0 \cdot (-\delta n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} G_{ij,2}^0 \cdot \delta n_i \cdot \delta n_j + o(\|\delta \mathbf{n}\|^2) \quad (\text{III.20})$$

La réunion des deux développements limités amène :

$$\delta G = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} (G_{ij,1}^0 + G_{ij,2}^0) \cdot \delta n_i \cdot \delta n_j + o(\|\delta \mathbf{n}\|^2)$$

On appelle x_i , la fraction molaire du constituant i dans la solution monophasique. n'_k représente la quantité de matière totale du sous-système k , n est la quantité de matière totale du système global : $n = n'_1 + n'_2$. Les termes $G_{ij,k}^0$ peuvent s'écrire :

$$G_{ij,k}^0 = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{k \neq j}} \Bigg|_{\substack{\text{sous-système } k \\ \text{dans solution} \\ \text{monophasique}}} = \frac{1}{n'_k} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \Bigg|_{\substack{\text{sous-système } k \\ \text{dans solution} \\ \text{monophasique}}}$$

N.B. : les fractions molaires sont ici traitées comme des quantités de matière, c'est-à-dire que

les dérivées ne tiennent pas compte de la relation : $\sum_{i=1}^{n_c} x_i = 1$.

Le potentiel chimique μ_i du constituant i et la fraction molaire x_j sont des grandeurs intensives et sont donc uniformes dans le mélange monophasique. La dérivée $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}$ est donc une grandeur intensive, uniforme dans tout le système monophasique. On a donc :

$$G_{ij,1}^0 + G_{ij,2}^0 = \left[\frac{1}{n'_1} + \frac{1}{n'_2} \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} = \frac{n}{n'_1 \cdot n'_2} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}}$$

On appelle g , l'énergie de GIBBS molaire totale d'une solution. On note à présent :

$$g_{ij}^0 = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{T,P} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} \quad (\text{III.21})$$

Le terme δG est donc égal à la forme quadratique suivante :

$$\delta G = \frac{n}{2n'_1 \cdot n'_2} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} g_{ij}^0 \cdot \delta n_i \cdot \delta n_j + o(\|\delta \mathbf{n}\|^2) \quad (\text{III.22})$$

Pour que la solution soit stable par rapport à la diffusion, il est nécessaire que le système diphasique ne puisse jamais se former, ou autrement dit que sa formation soit toujours accompagnée d'une augmentation de l'énergie de GIBBS totale de la solution à T et P fixées ($\delta G > 0$).

Considérons le cas d'une solution binaire ($n_c = 2$). δG s'écrit alors :

$$\delta G = \frac{n}{2n'_1 \cdot n'_2} (g_{11}^0 \cdot \delta n_1^2 + 2g_{12}^0 \cdot \delta n_1 \cdot \delta n_2 + g_{22}^0 \cdot \delta n_2^2) + o(\|\delta n_1, \delta n_2\|^2)$$

Pour que cette forme quadratique soit positive quelles que soient les valeurs de δn_1 et δn_2 , il est nécessaire que la matrice hessienne qui lui est associée (constituée d'éléments g_{ij}^0) soit semi-définie positive.

On note Δ , le déterminant de cette matrice hessienne :

$$\Delta = \begin{vmatrix} g_{11}^0 & g_{12}^0 \\ g_{21}^0 & g_{22}^0 \end{vmatrix} \quad \text{avec : } g_{12}^0 = g_{21}^0 \quad (\text{III.23})$$

En utilisant l'algorithme de réduction des formes quadratiques de GAUSS, il vient :

$$\delta G > 0 \iff \begin{cases} g_{11}^0 \geq 0 \\ \Delta = g_{11}^0 \cdot g_{22}^0 - (g_{12}^0)^2 \geq 0 \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Pour un système binaire à T et P données, les relations de GIBBS-DUHEM s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}}_{g_{11}^0} + x_2 \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}}_{g_{21}^0} = 0 \\ x_1 \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}}_{g_{12}^0} + x_2 \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}}_{g_{22}^0} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.25})$$

Par conséquent, sachant que $g_{12}^0 = g_{21}^0$:

$$\begin{aligned} g_{12}^0 &= -x_1 \cdot g_{11}^0 / x_2 \\ g_{12}^0 &= -x_2 \cdot g_{22}^0 / x_1 \\ (g_{12}^0)^2 &= g_{11}^0 \cdot g_{22}^0 \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

On a donc toujours :

$$\Delta = g_{11}^0 \cdot g_{22}^0 - (g_{12}^0)^2 = 0 \quad (\text{III.27})$$

L'unique condition restante s'écrit :

$$\boxed{g_{11}^0 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P,x_2} \geq 0} \quad (\text{III.28})$$

C'est le critère de **stabilité par rapport à la diffusion**. Il fait intervenir la dérivée partielle formelle de l'énergie de GIBBS molaire totale.

Remarque : cas des systèmes multiconstituants à plus de deux constituants

Pour traiter les systèmes multiconstituants en général, il suffit de repartir de l'expression générale (III.22) de δG . Pour que cette forme quadratique soit positive quelles que soient les valeurs des δn_i , la matrice hessienne (constituée d'éléments g_{ij}^0) doit être semi-définie positive. Ceci équivaut à dire que tous ses termes diagonaux (g_{ii}^0) doivent être positifs ou nuls ainsi que tous les déterminants que l'on peut construire sur la diagonale de cette matrice hessienne.

Pour les systèmes binaires, on trouve parfois écrit le critère de stabilité par rapport à la diffusion en utilisant une vraie dérivée partielle de g (i.e. une dérivée qui tient compte de la relation $x_1 + x_2 = 1$). Autrement dit, on supprime la variable x_2 du problème en tenant compte de la relation qui l'unie à x_1 . Les fractions molaires ne sont plus considérées comme des quantités de matière.

Afin de différencier la vraie dérivée partielle de la dérivée partielle formelle, on indique en indice que la dérivation se fait, non plus à (T,P,x_2) constants, mais seulement à (T,P) constants. Établissons l'expression de cette vraie dérivée partielle. D'après le théorème d'EULER :

$$g(T,P,x_1) = x_1 \cdot \mu_1 + x_2 \cdot \mu_2 = \mu_2 + x_1 \cdot (\mu_1 - \mu_2)$$

Sa dérivée par rapport à la variable x_1 s'écrit en tenant compte de la relation de GIBBS-DUHEM :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \mu_1 - \mu_2$$

La dérivée seconde de g par rapport à x_1 vaut alors :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = g_{11}^0 + g_{22}^0 - 2g_{12}^0 \quad (\text{III.29})$$

En tenant compte des relations (III.26) entre g_{11}^0 , g_{22}^0 et g_{12}^0 , on obtient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \frac{g_{11}^0}{x_2^2}} \quad (\text{III.30})$$

La condition de stabilité par rapport à la diffusion s'écrit donc également :

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} \geq 0} \quad (\text{III.31})$$

Autrement dit, pour un système binaire de température et pression données, les états monophasiques instables correspondent aux parties concaves de la courbe $g(x_1)$.

Il existe de nombreux critères équivalents à celui-ci faisant intervenir d'autres grandeurs thermodynamiques.

En voici quelques-uns :

- en terme d'énergie de GIBBS molaire totale de mélange : $\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} \geq 0$,
- en terme d'énergie de GIBBS molaire totale d'excès : $\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} + \frac{1}{x_1 \cdot x_2} \geq 0$,
- en terme de coefficient d'activité du constituant 1 dans une phase : $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} + \frac{1}{x_1} \geq 0$,
- en terme d'activité du constituant 1 dans une phase : $\left(\frac{\partial a_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} \geq 0$,
- en terme de fugacité du constituant 1 dans une phase : $\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} \geq 0$,
- en terme de potentiel chimique du constituant 1 dans une phase : $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} \geq 0$.

Sur la figure III.4, on illustre le critère de stabilité mécanique et le critère de stabilité par rapport à la diffusion sur le système binaire méthane(1)/ H_2S (2) à température et pression fixées dans le plan (énergie de GIBBS molaire totale de mélange, composition). Pour ce faire, on a résolu pour chaque composition l'équation d'état et on a représenté les états associés aux racines liquide, vapeur et intermédiaire (racine de l'équation d'état comprise entre celle du liquide et de la vapeur) quand ils existaient.

Les courbes rouges et violette de la figure III.4 correspondent aux racines liquides de l'équation d'état. La courbe bleu clair correspond aux racines vapeur. Enfin, la courbe verte est associée à la racine intermédiaire. Comme nous l'avons vu auparavant, cette racine intermédiaire est toujours associée à des états thermomécaniquement instables. La branche \widehat{ED} représente donc tous les états instables par violation du critère de stabilité thermomécanique.

Le critère de stabilité par rapport à la diffusion est quant à lui violé lorsque la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 est concave. Les points B et C sont les points d'inflexion de la courbe (ils vérifient $(\partial^2 g^M/\partial x_1^2)_{T,P} = 0$). L'arc \widehat{BC} est l'ensemble des points vérifiant $(\partial^2 g^M/\partial x_1^2)_{T,P} \leq 0$, c'est-à-dire l'ensemble des points ne satisfaisant pas le critère de stabilité par rapport à la diffusion.

Pour conclure, dans ces conditions, le binaire méthane/ H_2S possède deux domaines d'instabilité en composition : \widehat{BC} et \widehat{ED} .

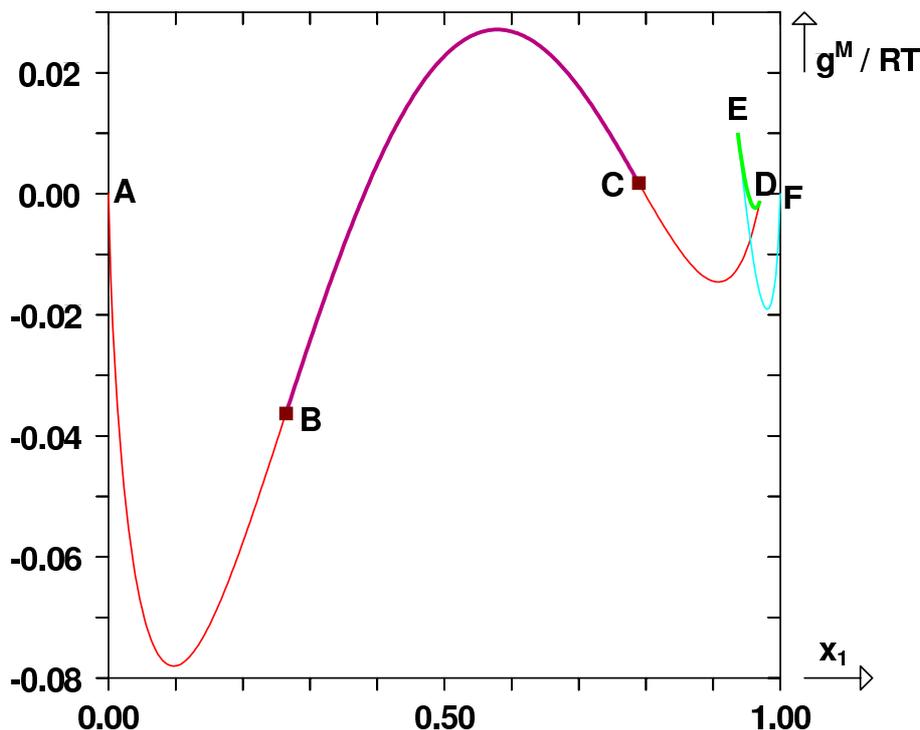


FIGURE III.4 – Représentation de l'énergie de GIBBS molaire totale de mélange du binaire méthane(1)/ H_2S (2) à la température $T = 190\text{ K}$ et sous la pression $P = 39\text{ bar}$ à partir de l'équation d'état de REDLICH-KWONG-SOAVE en utilisant un coefficient d'interaction binaire $k_{ij} = 0,08$. Arc \widehat{BC} : états violant le critère de stabilité par rapport à la diffusion. Arc \widehat{DE} : états violant le critère de stabilité thermomécanique. Courbes rouge et violette : racines de la phase liquide de l'équation d'état. Courbe bleu clair : racines vapeur. Courbe verte : racine intermédiaire.

III.3 Stabilité globale d'une phase

III.3.1 Préambule

Nous venons d'étudier la stabilité locale d'une phase, c'est-à-dire la possibilité de formation d'un état adjacent plus stable que l'état initial. On sait donc à présent distinguer les états instables des états non instables. Les états non instables sont-ils pour autant stables ? Pour répondre à cette question, on se propose à présent d'étudier la stabilité globale d'une solution, c'est-à-dire la possibilité de formation d'un état diphasique non adjacent à l'état étudié.

Pour mener cette étude, nous utiliserons les principes suivants, rappelés en début de chapitre :

- Une solution binaire monophasique à la température T , la pression P et de composition globale $\mathbf{z} = (z_1, z_2)$ est dite stable si elle est à son minimum d'énergie de GIBBS molaire totale.
- Autrement dit, une solution binaire monophasique est dite stable s'il n'est pas possible d'abaisser son énergie de GIBBS molaire totale en formant une solution diphasique (voire triphasique) de mêmes température, pression et composition globale \mathbf{z} .

On considère dans un premier temps, l'exemple de la figure III.5.

On considère la solution monophasique S , de composition \mathbf{z} , stable thermomécaniquement

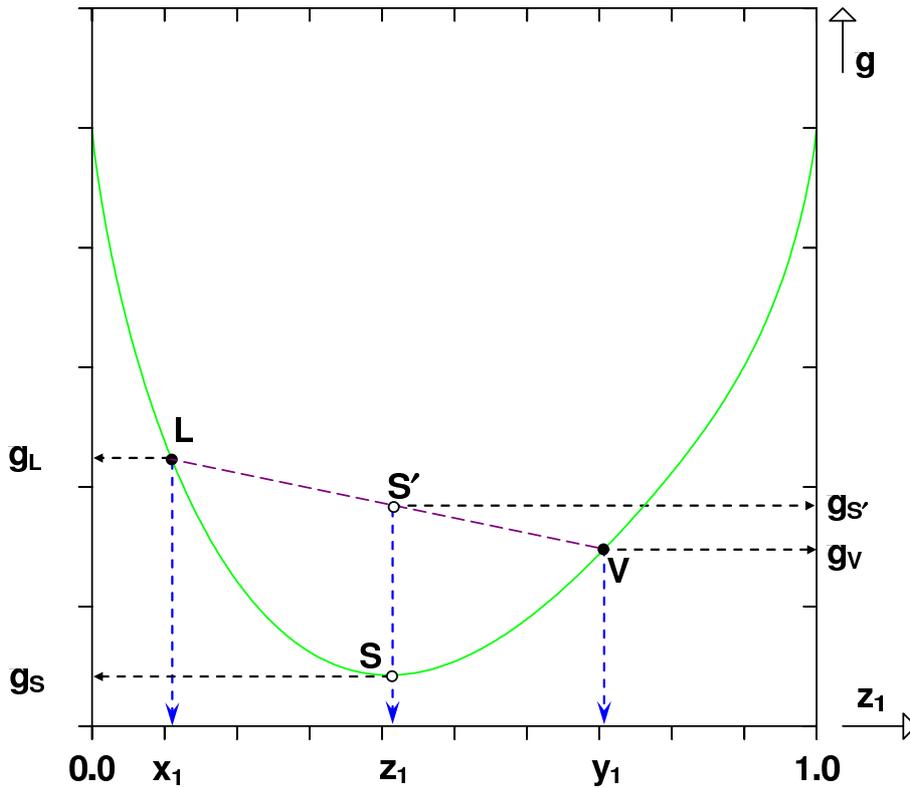


FIGURE III.5 – Représentation de l'énergie de GIBBS molaire totale d'une solution binaire {1-2}. Comparaison de la stabilité de la solution monophasique S avec la solution diphasique dont les phases sont représentées par les points L et V .

(pour cette composition, l'équation d'état ne calcule qu'une seule racine) et stable par rapport à la diffusion (pour cette composition, g vs. z_1 est convexe). On cherche à voir s'il existe une solution diphasique plus stable que cette solution monophasique. Pour cela, on considère la solution diphasique S' dont les phases sont matérialisées par les points L et V sur la figure III.5. x_1 est la fraction molaire du constituant 1 dans la phase L , y_1 est la fraction molaire du constituant 1 dans la phase V .

Le point S' , représentatif de la solution diphasique se situe à l'intersection de la droite (LV) et de la droite verticale d'abscisse z_1 . On le prouve dans la remarque qui suit.

Remarque : Calculons l'énergie de GIBBS molaire totale $g_{S'}$ de la solution S' . On note par la suite n_L la quantité de matière de phase L , n_V , la quantité de phase V et $n = n_L + n_V$. Les énergies de GIBBS étant additives, on a :

$$G_{S'} = G_L + G_V$$

Soit en terme d'énergies de GIBBS molaires :

$$g_{S'} = \tau_L \cdot g_L + \tau_V \cdot g_V \quad \text{avec : } \begin{cases} \tau_L = n_L/n \\ \tau_V = n_V/n = 1 - \tau_L \end{cases}$$

Un bilan de matière sur le constituant 1 amène :

$$z_1 = \tau_L \cdot x_1 + \tau_V \cdot y_1 \implies \tau_L = \frac{z_1 - y_1}{x_1 - y_1}$$

L'énergie de GIBBS molaire totale de la solution S' vaut donc :

$$g_{S'} = \frac{g_L - g_V}{x_1 - y_1} \times (z_1 - y_1) + g_V \quad (\text{III.32})$$

Le point de coordonnées $(z_1, g_{S'})$ vérifie donc l'équation de la droite (LV) . Le point S' , d'abscisse z_1 , se situe donc sur la droite (LV) .

Il est manifeste sur la figure III.5 que la solution diphasique possède une énergie de GIBBS molaire totale supérieure à celle de la solution monophasique : $g_{S'} > g_S$. La solution diphasique est donc moins stable que la solution monophasique.

Pour s'assurer que la solution soit réellement monophasique, il faudrait donc tester toutes les compositions (x_1, x_2) possibles pour la phase L avec toutes les compositions (y_1, y_2) possibles pour la phase V et vérifier qu'il n'existe aucune solution diphasique de potentiel $g_{S'}$ inférieur à celui de la solution S .

Considérons à présent l'exemple donné sur la figure III.6.

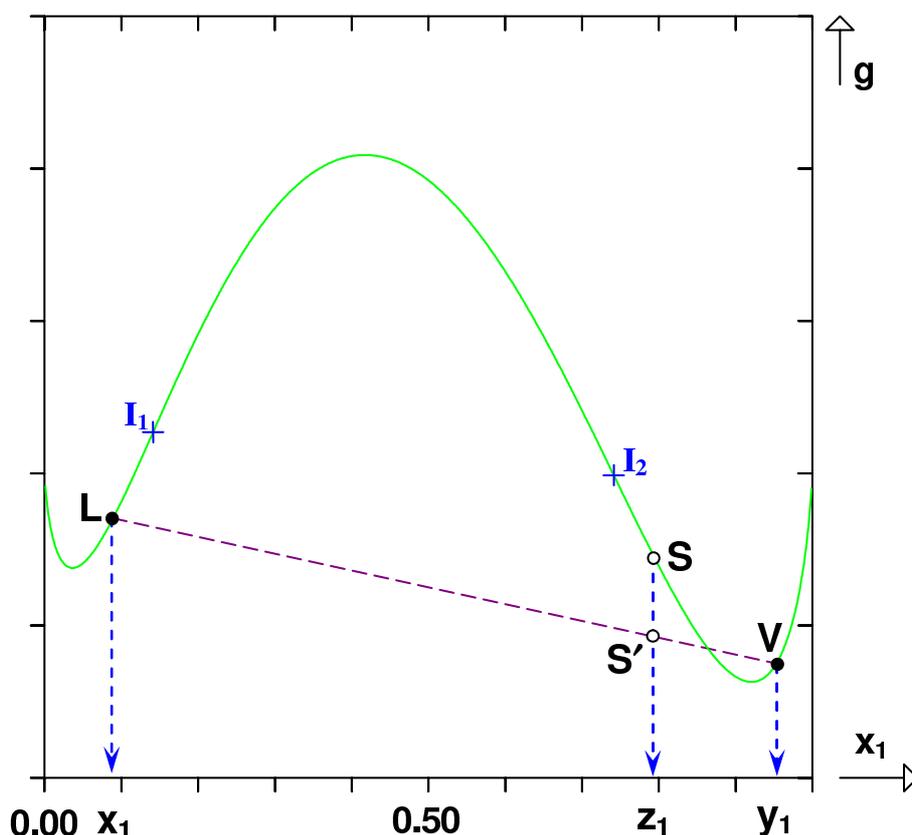


FIGURE III.6 – Représentation de l'énergie de GIBBS molaire totale d'une solution binaire {1-2}. Comparaison de la stabilité de la solution monophasique S avec la solution diphasique dont les phases sont représentées par les points L et V .

Les points I_1 et I_2 délimitent le domaine concave $\widehat{I_1 I_2}$. La solution monophasique S ne viole ni le critère de stabilité thermomécanique, ni le critère de stabilité par rapport à la diffusion. Pourtant, comme l'illustre la figure III.6, il existe des solutions diphasiques S' , formées des phases L et V , plus stables que la solution S : $g_{S'} < g_S$. La solution est donc monophasique non stable. Cet exemple illustre donc l'insuffisance des critères de stabilité thermomécanique et par rapport

à la diffusion pour juger de la stabilité d'une phase de température, pression et composition fixées.

Pour tester la stabilité globale d'une phase, il est donc nécessaire d'utiliser un autre critère : le **critère du plan tangent**.

III.3.2 Le critère du plan tangent à T et P

Ce critère s'énonce de la sorte :

Critère du plan tangent à T et P

Une solution contenant n_c constituants, à la température T , la pression P et de composition globale $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_{n_c})$ sera dite monophasique stable si, et seulement si :

$$\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i(T, P, \mathbf{z})] \geq 0 \quad (\text{III.33})$$

μ_i désigne le potentiel chimique du constituant i dans une phase.

■ **Démonstration [1] :**

On considère à température T et pression P fixées, un système monophasique de fractions molaires globales \mathbf{z} et de quantités de matières \mathbf{n} . On s'intéresse au calcul de la variation de l'énergie de GIBBS totale δG accompagnant la formation à T et P fixées d'une solution diphasique constituée d'une quantité infinitésimale ϵ de phase II et d'une quantité $\mathbf{n} - \epsilon$ de phase I.

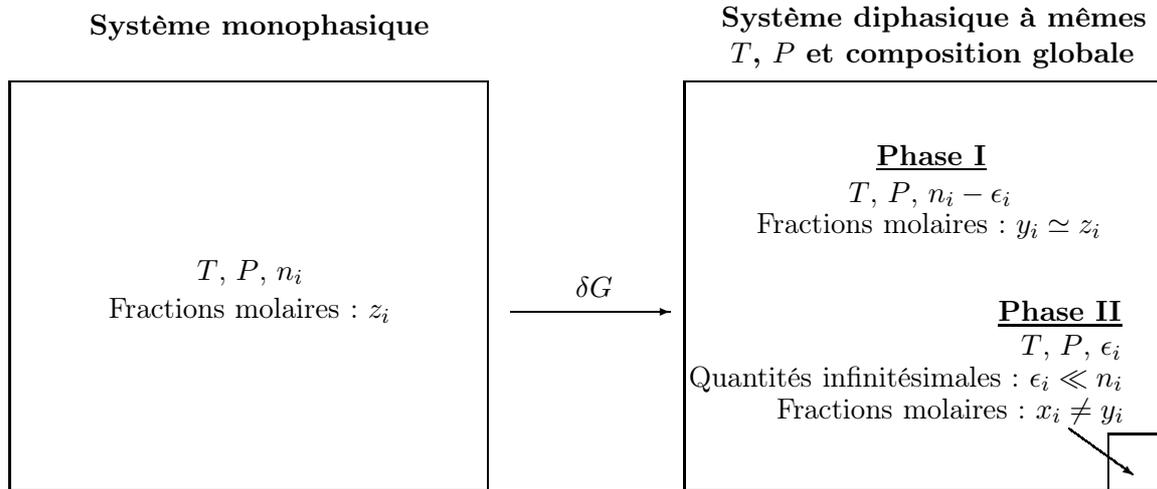


FIGURE III.7 – Création d'un état diphasique dans un système multiconstituant monophasique.

On note $G_0 = G(T, P, \mathbf{n})$, l'énergie de GIBBS totale de la solution monophasique initiale. $G_I = G(T, P, \mathbf{n} - \epsilon)$ et $G_{II} = G(T, P, \epsilon)$ sont les énergies de GIBBS totales des phases I et II de la solution diphasique finale.

La variation δG d'énergie de GIBBS totale au cours de la transformation vaut donc :

$$\delta G = \underbrace{G_I + G_{II}}_{G_{\text{solution diphasique}}} - G_0 \quad (\text{III.34})$$

Un développement limité au premier ordre de la quantité G_I s'écrit :

$$G_I = G(T, P, \mathbf{n} - \epsilon) = G(T, P, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} + o(\|\epsilon\|) \quad (\text{III.35})$$

La quantité δG vaut alors :

$$\delta G = G(T, P, \epsilon) - \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} + o(\|\epsilon\|) \quad (\text{III.36})$$

D'après le théorème d'EULER :

$$G(T, P, \epsilon) = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \Bigg|_{\substack{\text{Phase II de la} \\ \text{solution} \\ \text{diphase}}} \quad (\text{III.37})$$

On note à présent :

$$\mu_i(T, P, \mathbf{z}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \Bigg|_{\substack{\text{solution} \\ \text{monophasique}}} \quad \text{et} \quad \mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \Bigg|_{\substack{\text{Phase II de la} \\ \text{solution} \\ \text{diphase}}} \quad (\text{III.38})$$

δG s'écrit alors :

$$\delta G = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot [\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i(T, P, \mathbf{z})] + o(\|\epsilon\|) \quad (\text{III.39})$$

En notant que $\epsilon_i = x_i \times \epsilon_T$, avec $\epsilon_T = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i$, on obtient :

$$\delta G = \epsilon_T \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i(T, P, \mathbf{z})] + o(\|\epsilon\|) \quad (\text{III.40})$$

ϵ_T est une quantité de matière (donc une grandeur positive). Le signe de δG est celui de la somme. Si, quel que soit le vecteur \mathbf{x} , cette somme est positive, la solution diphase ne se formera pas et le système sera déclaré monophasique stable. S'il existe une valeur de \mathbf{x} telle que cette somme devienne négative, il existe une solution diphase plus stable que la solution monophasique. La solution monophasique est alors déclarée non stable. ■

Comme pour le critère de stabilité par rapport à la diffusion, il existe de nombreuses écritures du critère du plan tangent à T et P constants, dont :

- en termes de fugacités : $\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot R \cdot T \cdot [\ln f_i(T, P, \mathbf{x}) - \ln f_i(T, P, \mathbf{z})] \geq 0$,
- en termes de coefficients de fugacité :

$$\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot R \cdot T \cdot [\ln(x_i \cdot \varphi_i(T, P, \mathbf{x})) - \ln(z_i \cdot \varphi_i(T, P, \mathbf{z}))] \geq 0$$

- en termes d'activités : $\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot R \cdot T \cdot [\ln a_i(T, P, \mathbf{x}) - \ln a_i(T, P, \mathbf{z})] \geq 0$,

- en termes de coefficients d'activité :

$$\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot R \cdot T \cdot [\ln(x_i \cdot \gamma_i(T, P, \mathbf{x})) - \ln(z_i \cdot \gamma_i(T, P, \mathbf{z}))] \geq 0$$

Par la suite, on note :

$$\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i(T, P, \mathbf{z})] \quad (\text{III.41})$$

► **Conséquence graphique :**

Graphiquement, à T et P fixées, le critère du plan tangent représente la distance entre la fonction $g(T, P, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{x})$ et le plan tangent au point d'abscisse \mathbf{z} et d'équation $t(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}) =$

$\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{z})$. En effet, on a de manière immédiate : $\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}) = g(T, P, \mathbf{x}) - t(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x})$.

Comme nous l'avons vu, une solution de composition \mathbf{z} sera déclarée monophasique stable si quelle que soit la composition \mathbf{x} , $\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}) \geq 0$ ou autrement dit : $g(T, P, \mathbf{x}) \geq t(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x})$. Graphiquement, cela implique que la tangente à la courbe $g(T, P, \mathbf{x})$ en $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ doit toujours se trouver en dessous de cette courbe. S'il existe une gamme de compositions telle que la tangente se trouve au-dessus de la courbe, le système monophasique est non stable.

Afin d'illustrer ces propos, on considère la figure III.8.

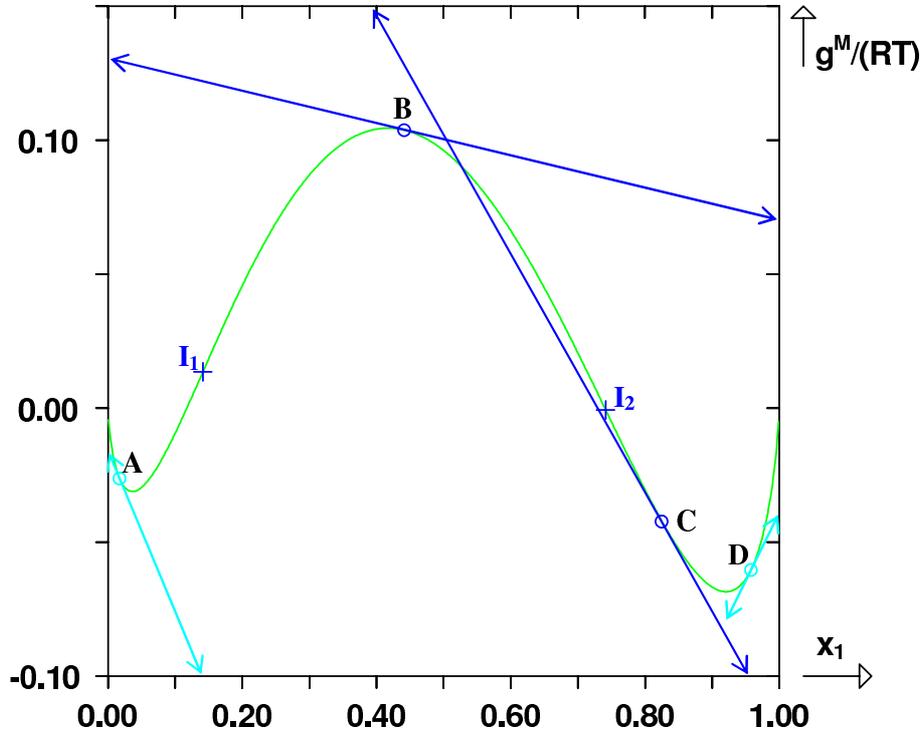


FIGURE III.8 – Représentation de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 d'un système binaire à température et pression données et de quatre tangentes à la courbe aux points A, B, C et D. I_1 et I_2 points d'inflexion de la courbe.

On y applique le critère du plan tangent sur la fonction $g^M/(RT)$. Il est bien entendu qu'à T et P fixées, l'utilisation de la fonction g ou de la fonction g^M pour représenter les phénomènes

est rigoureusement identique.

Les tangentes aux points A et D sont toujours situées en dessous de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 . Les solutions associées à ces points sont donc monophasiques stables (ils ne violent bien évidemment pas les critères de stabilité locale). Le point B se situe dans le domaine d'instabilité par rapport à la diffusion (domaine concave de la courbe). Sa tangente se trouvant au-dessus de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 , le critère du plan tangent prévoit bien évidemment la non stabilité de ce point. Le point C possède une tangente qui passe au-dessus de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 sur un certain domaine de composition. La solution qui lui est associée est donc non stable bien que le critère de stabilité par rapport à la diffusion ne le détecte pas instable.

Les états qui sont à la fois non instables (d'après les critères de stabilité par rapport à la diffusion et thermomécanique) et non stables (d'après le critère du plan tangent) sont appelés **métastables**. Ce sont des états qui ne violent pas les critères de stabilité locale mais pour lesquels il est possible de trouver des solutions polyphasiques de même composition globale encore plus stables.

Sur la figure III.9 sont représentés les états stables, métastables et instables d'un binaire à température et pression fixées. Les points α et β matérialisent la transition entre les états stables et non stables. Tous les états situés entre α et β sont monophasiques non stables. Ils doivent être remplacés par les états diphasiques de la droite ($\alpha\beta$).

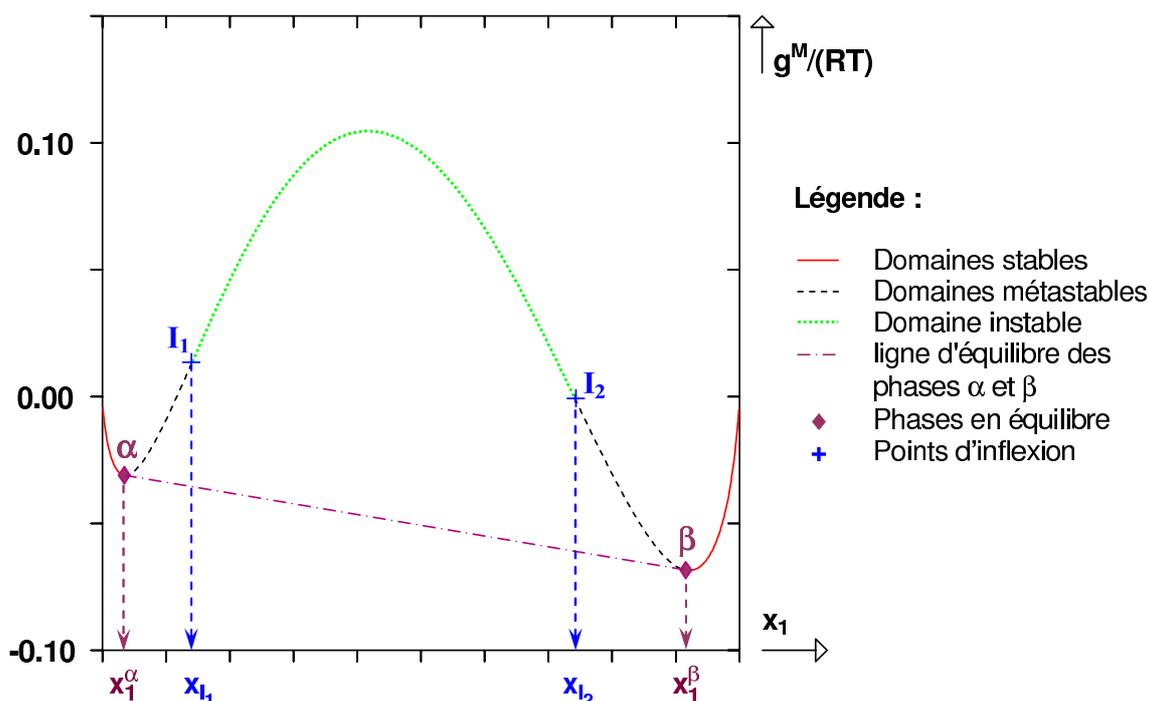


FIGURE III.9 – Représentation de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 d'un système binaire à température et pression données et des états stables, métastables et instables.

Les points α et β de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 possèdent une tangente commune ($\alpha\beta$). L'équation de la tangente au point A quelconque a pour équation : $(T_A) : y = x_1 \cdot [\bar{g}_{1,A}^M - \bar{g}_{2,A}^M] + \bar{g}_{2,A}^M$. Sachant que $\bar{g}_i^M = R \cdot T \ln a_i$ (où a_i est l'activité du constituant i dans la solution), l'équation de la tangente s'écrit : $(T_A) : y = R \cdot T \cdot x_1 \cdot \ln \left(\frac{a_{1,A}}{a_{2,A}} \right) + R \cdot T \cdot \ln a_{2,A}$.

La tangence commune aux points α et β implique l'égalité des coefficients directeurs et des ordonnées à l'origine des tangentes aux points α et β , ce qui amène l'égalité des activités des constituants dans chaque phase : $a_{1,\alpha} = a_{1,\beta}$ et $a_{2,\alpha} = a_{2,\beta}$, ce qui est équivalent à l'égalité des

potentiels chimiques : $\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta}$ et $\mu_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta}$.

On confirme donc que les états α et β situés à la limite des états stables et métastables sont en équilibre diphasique (en l'occurrence, la forme de la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 suggère qu'il s'agit d'un équilibre liquide - liquide à la température et la pression du diagramme). Ces états sont donc ceux que l'on aurait calculé si l'on avait explicitement résolu les conditions d'équilibre.

Sur la figure III.10, on représente les distances au plan tangent $\delta(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x})$ vs. x_1 associées aux quatre points A , B , C et D de la figure III.8.

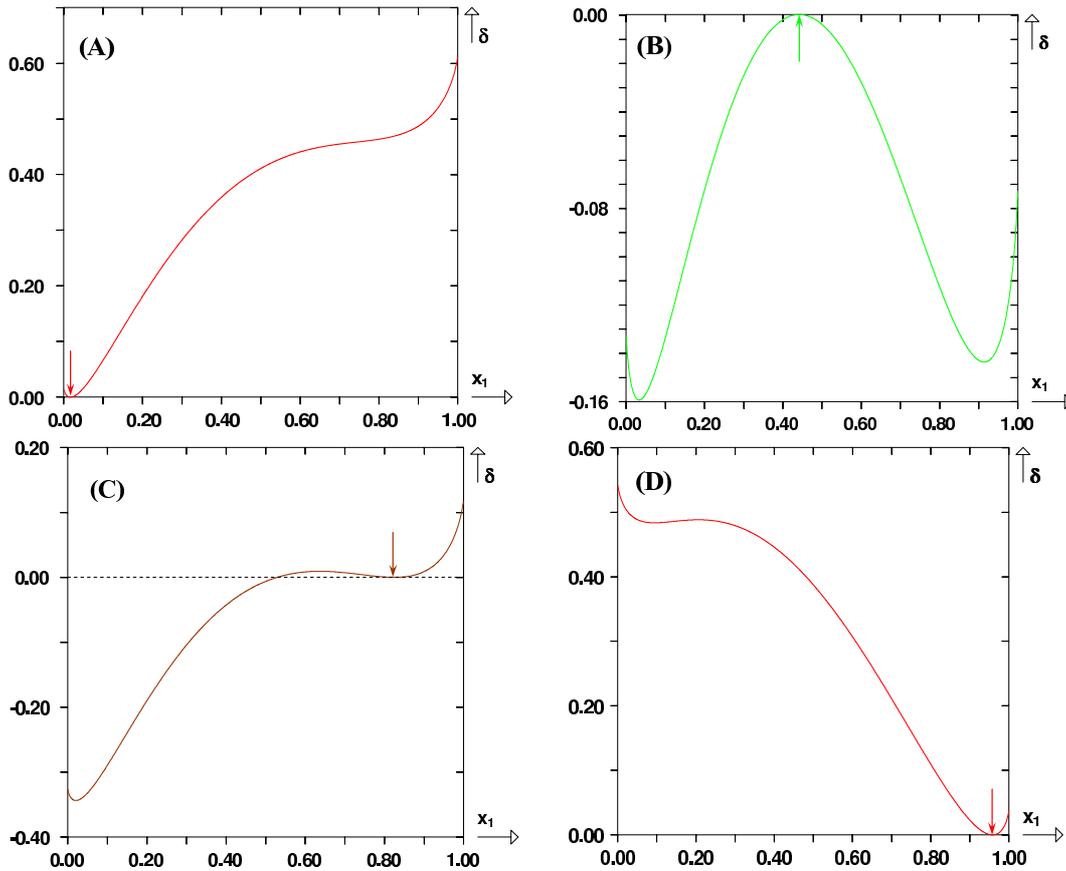


FIGURE III.10 – Représentation des distances aux plans tangents associés aux points A , B , C et D de la figure III.8. La flèche indique la composition de la phase testée.

La stabilité de ces points peut être discutée en considérant la position du minimum global de ces fonctions. Si ce minimum correspond à une valeur de $\delta(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x})$ positive ou nulle, la solution étudiée est monophasique stable, sinon elle est non stable. On notera qu'au niveau de la composition \mathbf{z} de la phase testée, la distance au plan tangent est bien entendu nulle et admet une tangente horizontale. Le critère du plan tangent peut également être énoncé de la sorte :

Une solution liquide de température T , de pression P et de composition \mathbf{z} donnée est stable si et seulement si le minimum global de la fonction $\delta(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x})$ n'est pas strictement négatif.

On peut facilement montrer¹ que les extrema de la fonction $\delta(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x})$ à T , P , \mathbf{z} fixées correspondent dans le plan $(g^M/(RT) ; x_1)$ aux positions des tangentes parallèles à la tangente de la

1. il suffit de dériver la relation $\delta(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x}) = g(T,P,\mathbf{x}) - t(T,P,\mathbf{z},\mathbf{x})$ par rapport à x_1 pour se rendre compte

solution testée de composition \mathbf{z} . La composition du minimum global de la fonction $\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x})$ à T, P, \mathbf{z} fixées est donc associée dans le plan $(g^M/(RT); x_1)$ à un point ayant une tangente parallèle à celle du point de la solution testée de composition \mathbf{z} . Le critère du plan tangent peut donc également s'énoncer de la sorte :

Une solution liquide de température T , de pression P et de composition \mathbf{z} données est stable si et seulement si, dans le plan $(g^M/(RT); x_1)$ il n'existe pas de tangente parallèle à celle du point d'abscisse z_1 située en dessous de celle-ci.

La figure III.11 montre trois tangentes parallèles dans le plan $(g^M/(RT); x_1)$.

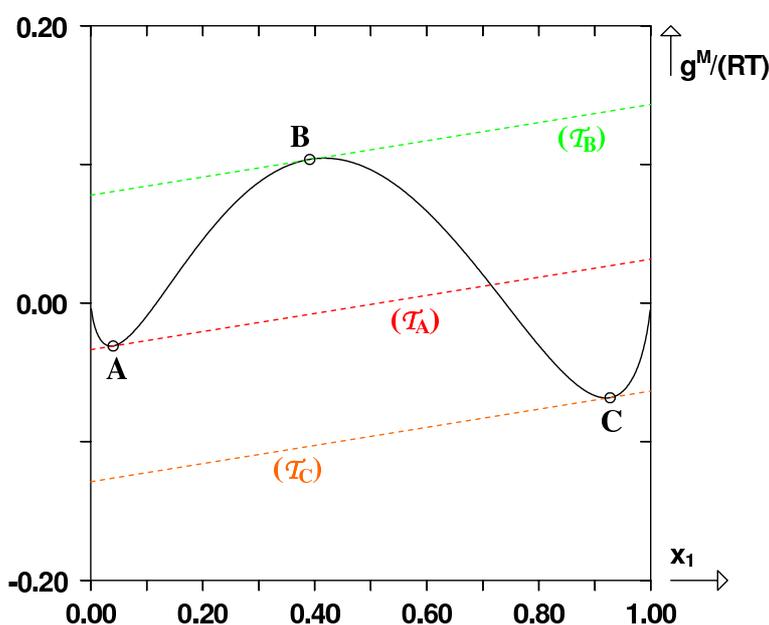


FIGURE III.11 – Représentation de tangentes parallèles sur la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 pour discuter la stabilité des phases.

Si la solution testée possède la composition du point C , alors elle est monophasique stable car il n'existe pas de tangente parallèle à celle du point C en dessous de celle-ci. En revanche, si la solution possède la composition du point A ou celle du point B , elle est monophasique non stable car il existe une ou deux tangentes parallèles situées en dessous de celles des points A et B .

L'analyse de la stabilité peut se révéler essentielle dans certains cas pour discerner les solutions physiquement réalistes (c'est-à-dire correspondant à des états stables) de celles qui ne le sont pas (états métastables et instables). Afin d'illustrer cette remarque, on considère la courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 de la figure III.12 tracée à T et P fixées. Il existe dans ces conditions trois équilibres diphasiques $A - B$, $C - D$ et $E - F$ susceptibles d'être calculés à partir des conditions d'équilibre entre phases ($\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$ pour $i \in \llbracket 1; n_c \rrbracket$). Sur ces trois équilibres, deux sont non stables et un seul est stable. Sur la figure III.13, on illustre l'application d'un critère du plan tangent en chacune des fractions molaires associées aux phases en équilibre (i.e. pour $z_1 = x_1^A$ ou x_1^B , $z_1 = x_1^C$ ou x_1^D , $z_1 = x_1^E$ ou x_1^F).

que les points du plan $(g^M/(RT); x_1)$ ayant des tangentes parallèles à celle du point de composition \mathbf{z} possèdent tous une tangente horizontale dans le plan $(\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}); x_1)$.

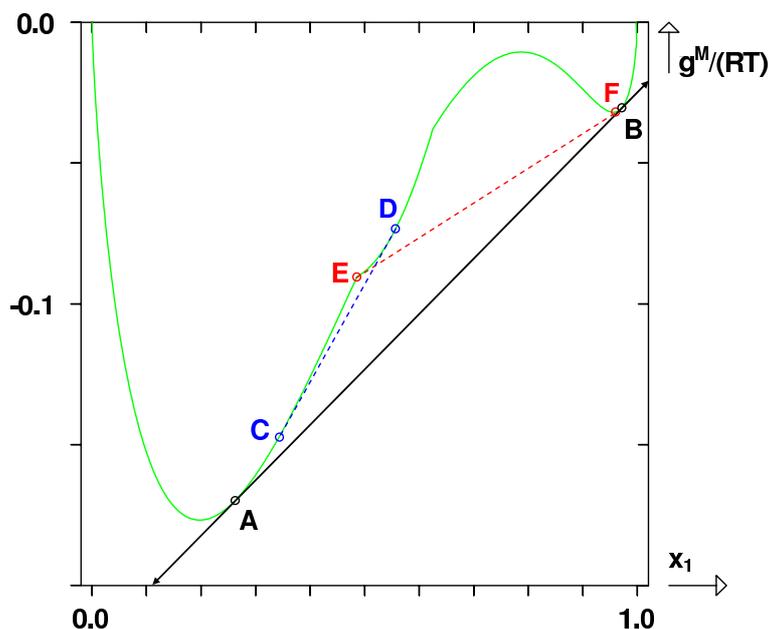


FIGURE III.12 – Courbe $g^M/(RT)$ vs. x_1 dans le cas où il existe plusieurs états diphasiques $A - B$, $C - D$ et $E - F$ vérifiant les conditions d'équilibre entre phases à T et P fixées. Ligne noire : tangente commune aux points A et B . Ligne pointillée bleue : tangente commune aux points C et D . Ligne pointillée rouge : tangente commune aux points E et F .

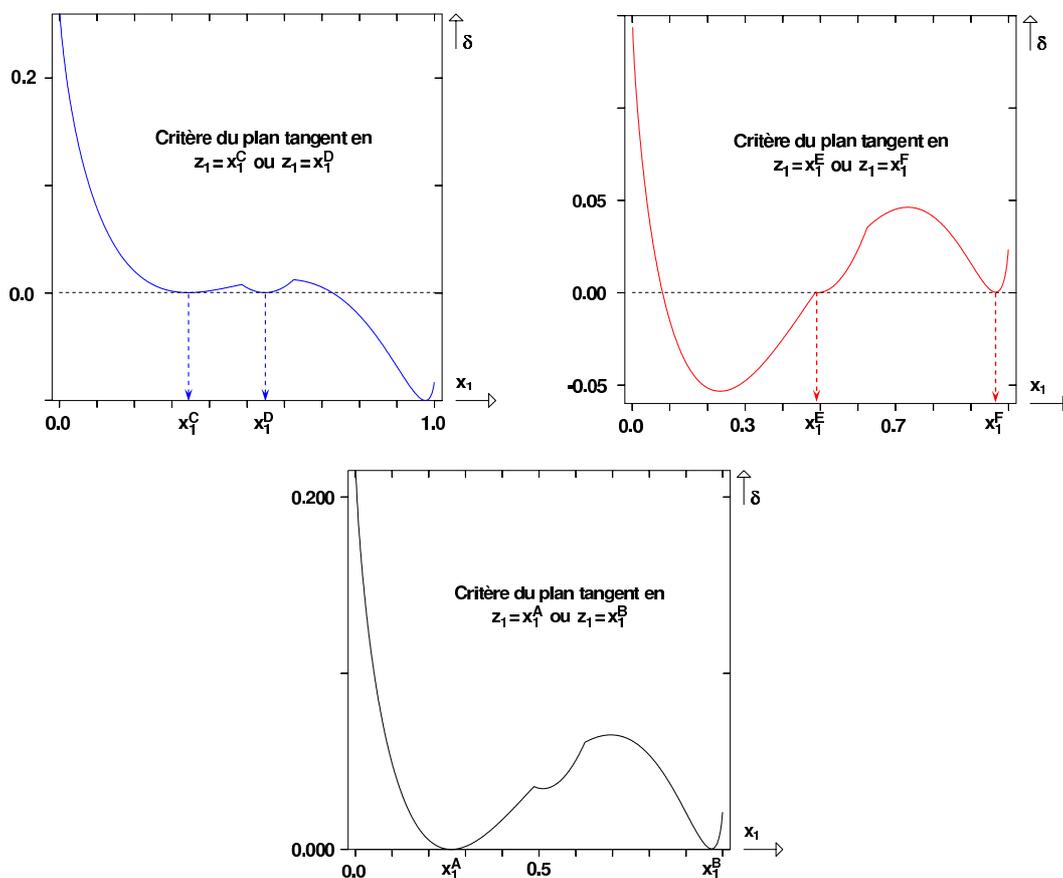


FIGURE III.13 – Analyse de la stabilité à l'aide du critère du plan tangent dans le cas où il existe plusieurs états diphasiques vérifiant les conditions d'équilibre entre phases à T et P fixées.

On constate que le seul équilibre stable est l'équilibre $A - B$ car c'est le seul pour lequel la distance au plan tangent δ ne devient pas négative sur une partie de la gamme de compositions. Cet équilibre stable est celui qui possède dans le plan $g^M/(RT)$ vs. x_1 une ligne d'équilibre $[AB]$ située en-dessous de celle des autres équilibres ($[CD]$ et $[EF]$).

III.3.3 Critère du plan tangent à T et V

Bien que très pratique dans bon nombre de cas, le critère du plan tangent à température et pression fixées n'est pas forcément toujours le mieux adapté à l'étude de la stabilité. En particulier, avec les équations d'état cubiques, les variables de prédilection sont la température et le volume. Il est donc plus facile dans ce cas d'utiliser un critère du plan tangent à température et volume fixés. Celui-ci s'énonce de la sorte :

Critère du plan tangent à T et V

Une solution de température T , de volume molaire total v_0 et de composition globale $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_{n_c})$ sera dite monophasique stable si, et seulement si :

$$\forall x_i \in [0; 1] : \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, v_0, \mathbf{x}) - \mu_i(T, v_0, \mathbf{z})] + v_0 \cdot (P_0 - P) \geq 0 \quad (\text{III.42})$$

μ_i désigne le potentiel chimique du constituant i dans une phase.
 $P_0 = P(T, v_0, \mathbf{z})$ et $P = P(T, v_0, \mathbf{x})$.

■ **Démonstration :**

On considère à température T et volume total V_0 fixés, un système monophasique de fractions molaires globales \mathbf{z} et de quantités de matières \mathbf{n} (voir figure III.14). On s'intéresse au calcul de la variation de l'énergie de HELMHOLTZ totale δA accompagnant la formation d'une solution diphasique constituée d'une quantité infinitésimale ϵ de phase II et d'une quantité $\mathbf{n} - \epsilon$ de phase I.

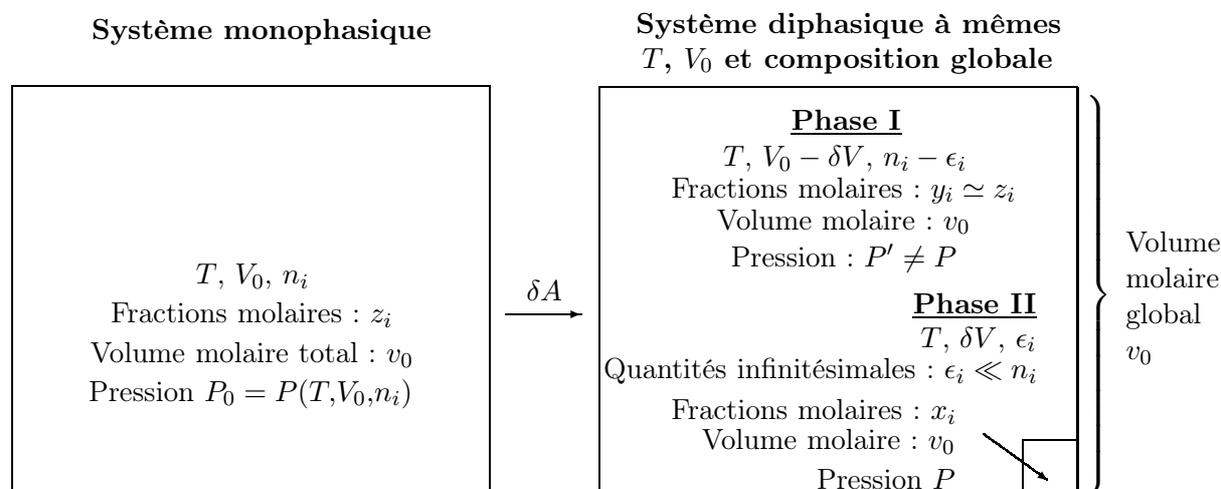


FIGURE III.14 – Création d'un état diphasique dans un système multiconstituant monophasique.

On note $A_0 = A(T, V_0, \mathbf{n})$, l'énergie de HELMHOLTZ totale de la solution monophasique initiale. $A_I = A(T, V_0 - \delta V, \mathbf{n} - \epsilon)$ et $A_{II} = A(T, \delta V, \epsilon)$ sont les énergies de HELMHOLTZ totales des phases

I et II de la solution diphasique finale.

La variation δA d'énergie de HELMHOLTZ totale au cours de la transformation vaut donc :

$$\delta A = \underbrace{A_I + A_{II}}_{A_{\text{solution diphasique}}} - A_0 \quad (\text{III.43})$$

Un développement limité au premier ordre de la quantité A_I s'écrit :

$$\begin{aligned} A_I = A(T, V_0 - \delta V, \mathbf{n} - \epsilon) &= A(T, V_0, \mathbf{n}) - \delta V \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}} \\ &\quad - \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}} + o(\|\epsilon, \delta V\|) \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

Or : $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}} = -P_0$ (car à T et \mathbf{n} fixés : $dA = -P \cdot dV$). La quantité δA vaut alors :

$$\delta A = A(T, \delta V, \epsilon) + P_0 \cdot \delta V - \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}} + o(\|\epsilon, \delta V\|) \quad (\text{III.45})$$

Par ailleurs, d'après le théorème d'EULER :

$$G(T, \delta V, \epsilon) = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{Phase II de la solution diphasique}} = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{Phase II de la solution diphasique}} \quad (\text{III.46})$$

G et A sont liés par la relation : $G(T, \delta V, \epsilon) = A(T, \delta V, \epsilon) + P \cdot \delta V$.

On note à présent :

$$\mu_i(T, v_0, \mathbf{z}) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{solution monophasique}} \quad \text{et} \quad \mu_i(T, v_0, \mathbf{x}) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \Bigg|_{\text{Phase II de la solution diphasique}} \quad (\text{III.47})$$

δA s'écrit alors :

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i \cdot [\mu_i(T, v_0, \mathbf{x}) - \mu_i(T, v_0, \mathbf{z})] + (P_0 - P) \cdot \delta V + o(\|\epsilon, \delta V\|) \quad (\text{III.48})$$

On note : $\epsilon_T = \sum_{i=1}^{n_c} \epsilon_i$. Sachant que : $\epsilon_i = x_i \times \epsilon_T$, et que $\delta V = v_0 \times \epsilon_T$, on obtient :

$$\delta A = \epsilon_T \cdot \left\{ \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, v_0, \mathbf{x}) - \mu_i(T, v_0, \mathbf{z})] + (P_0 - P) \cdot v_0 \right\} + o(\|\epsilon\|) \quad (\text{III.49})$$

ϵ_T est une quantité de matière (donc une grandeur positive). Le signe de δA est celui du terme entre accolades. On le note :

$$\delta(T, v, \mathbf{z}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(T, v_0, \mathbf{x}) - \mu_i(T, v_0, \mathbf{z})] + (P_0 - P) \cdot v_0 \quad (\text{III.50})$$

Si, quel que soit le vecteur \mathbf{x} , $\delta(T, v, \mathbf{z}, \mathbf{x})$ est positif, la solution diphasique ne se formera pas et le système sera déclaré monophasique stable. S'il existe une valeur de \mathbf{x} telle que $\delta(T, v, \mathbf{z}, \mathbf{x})$ devienne négatif, il existe une solution diphasique plus stable que la solution monophasique. La solution monophasique est alors déclarée non stable. ■

Pour conclure, on peut remarquer que les critères de stabilité locale (thermomécanique et par rapport à la diffusion) qui permettent de détecter les états instables peuvent être remplacés par le critère de stabilité globale (critère du plan tangent) qui à l'instar des critères précédemment énoncés déclare les états instables comme non stables mais qui de surcroît, déclare les états métastables comme non stables.

A présent que les bases des principes d'étude de la stabilité des systèmes thermodynamiques sont posées, on se propose de discuter des procédures utilisées pour calculer les diagrammes d'équilibre de phases globaux, les diagrammes de phases isothermes et isobares des systèmes binaires.

III.4 Calcul des diagrammes de phases à partir d'équations d'état cubiques

Toutes les procédures présentées par la suite sont spécifiques aux équations d'état cubiques de l'ensemble principal.

Les calculs des diagrammes de phases isothermes et isobares sont essentiels pour développer une méthode de contribution de groupes. Ils permettent le calcul des écarts entre les points de bulle et de rosée expérimentaux et ceux calculés par le modèle. Ils sont également idéaux pour se faire une idée précise des capacités de modélisation du modèle thermodynamique utilisé. L'outil principalement utilisé pour les construire est un algorithme de flash. Lorsque celui-ci est couplé à un programme de calcul des diagrammes de phases globaux (i.e. des points de variance zéro et un du système binaire), il devient aisé de construire ces diagrammes.

On présente donc très succinctement par la suite l'algorithme de flash utilisé.

Les calculs des différents éléments présents sur les diagrammes de phases globaux sont ensuite présentés : d'abord les éléments relatifs au corps pur : calcul des courbes de pression de vapeur saturante et des points de BANCROFT puis le calcul des éléments spécifiques aux systèmes binaires : les lignes critiques, les points critiques terminaux, les lignes triphasiques, les lignes azéotropiques et les enveloppes de phases à composition constante.

Enfin, on notera que pour que ces calculs soient rendus possibles, il est primordial de posséder une méthode très robuste de résolution de l'équation d'état. Celle-ci est exposée en annexe III.5.1.

III.4.1 Algorithme de flash à T et P

Un calcul de flash à température et pression fixées est une méthode de calcul des équilibres entre phases connaissant la composition globale du système.

Autrement dit, on se fixe T , P et $\mathbf{n}^0 = (n_1^0, \dots, n_{n_c}^0)$, les quantités de matière globales présentes dans le système et on cherche à savoir si le système est monophasique ou diphasique. Dans ce dernier cas, on détermine alors la composition des phases en équilibre et leurs proportions. Un calcul de flash diphasique peut être décrit par les $2n_c + 4$ équations ci-après :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = n_{i,L} + n_{i,G} - n_i^0 \quad \forall i \in \llbracket 1, n_c \rrbracket \\ 0 = y_i - K_i \cdot x_i \quad \forall i \in \llbracket 1, n_c \rrbracket \quad \text{avec : } x_i = \frac{n_{i,L}}{n_L} \text{ et } y_i = \frac{n_{i,G}}{n_G} \\ 0 = \sum_{i=1}^{n_c} (x_i - y_i) \\ 0 = n_T - n_L - n_G \quad \text{avec : } n_T = \sum_{i=1}^{n_c} n_i^0 \\ 0 = P - P(T, v_L, \mathbf{x}) \\ 0 = P - P(T, v_G, \mathbf{y}) \end{array} \right. \quad (\text{III.51})$$

où n_L et n_G sont les quantités de matière de chacune des deux phases (notées L et G), v_L et v_G sont leurs volumes molaires. x_i est la fraction molaire du constituant i et $n_{i,L}$ est sa quantité de matière dans la phase L . y_i est la fraction molaire du constituant i et $n_{i,G}$ est sa quantité de matière dans la phase G . K_i , est le coefficient de partage calculé à partir de la relation :

$$K_i = \frac{\varphi_i(T, v_L, \mathbf{x})}{\varphi_i(T, v_G, \mathbf{y})} = \frac{\varphi_{i,L}}{\varphi_{i,G}}$$

Les $2n_c + 4$ inconnues du problème sont n_L , n_G , v_L , v_G , $n_{i,G}$ et $n_{i,L}$ (pour $i \in \llbracket 1 ; n_c \rrbracket$).

Résolution du système

L'algorithme de flash a été proposé en 1952 par RACHFORD et RICE [2]. Au centre de cette procédure se trouve l'équation dite de RICE-RACHFORD :

$$\sum_{i=1}^{n_c} (x_i - y_i) = 0 \quad (\text{III.52})$$

C'est de cette équation que l'on déduit la procédure itérative utilisée dans la procédure de résolution du flash.

Les variables du système (III.51) sont extensives (ce sont des quantités de matière). Ce système peut être réécrit en variables intensives en introduisant les proportions molaires des phases, notées τ_L et τ_G :

$$\tau_L = \frac{n_L}{n_T} \quad \text{et} \quad \tau_G = \frac{n_G}{n_T} \quad (\text{III.53})$$

Les fractions molaires globales du système sont notées $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_{n_c})$ et se calculent par l'équation :

$$z_i = \frac{n_i^0}{n_T} \quad (\text{III.54})$$

Les équations (III.51) peuvent être réécrites :

$$\begin{cases} 0 = x_i \cdot \tau_L + y_i \cdot \tau_G - z_i & \forall i \in \llbracket 1, n_c \rrbracket \\ 0 = y_i - K_i \cdot x_i & \forall i \in \llbracket 1, n_c \rrbracket \\ 0 = \sum_{i=1}^{n_c} (x_i - y_i) \\ 0 = 1 - \tau_L - \tau_G \\ 0 = P - P(T, v_L, \mathbf{x}) \\ 0 = P - P(T, v_G, \mathbf{y}) \end{cases} \quad (\text{III.55})$$

Les $2n_c + 4$ inconnues sont alors : x_i , y_i , τ_L et τ_G , v_L et v_G .

Des équations :

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad ; \quad 1 = \tau_L + \tau_G \quad \text{et} \quad x_i \cdot \tau_L + y_i \cdot \tau_G = z_i$$

on déduit :

$$x_i = \frac{z_i}{K_i + \tau_L(1 - K_i)} \quad \text{et} \quad y_i = x_i \cdot K_i = \frac{z_i \cdot K_i}{K_i + \tau_L(1 - K_i)} \quad (\text{III.56})$$

L'équation de RICE-RACHFORD, notée $RR(\tau_L)$, s'écrit alors :

$$RR(\tau_L) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i \cdot (1 - K_i)}{K_i + \tau_L(1 - K_i)} = 0 \quad (\text{III.57})$$

La formule itérative de NEWTON appliquée au problème et permettant de déduire la valeur de τ_L à l'itération $k + 1$ connaissant la valeur à l'itération k s'écrit :

$$\tau_L^{[k+1]} \leftarrow \tau_L^{[k]} - \frac{RR(\tau_L^{[k]})}{\frac{dRR}{d\tau_L}(\tau_L^{[k]})} = \tau_L^{[k]} + \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \left[\frac{z_i \cdot (K_i) - 1}{K_i + \tau_L^{[k]}(1 - K_i)} \right]}{\sum_{i=1}^{n_c} \left[\frac{z_i \cdot (K_i - 1)^2}{[K_i + \tau_L^{[k]}(1 - K_i)]^2} \right]} \quad (\text{III.58})$$

Sur la figure III.15, on donne un exemple d'algorithme de flash mettant en œuvre la méthode itérative que l'on vient de présenter.

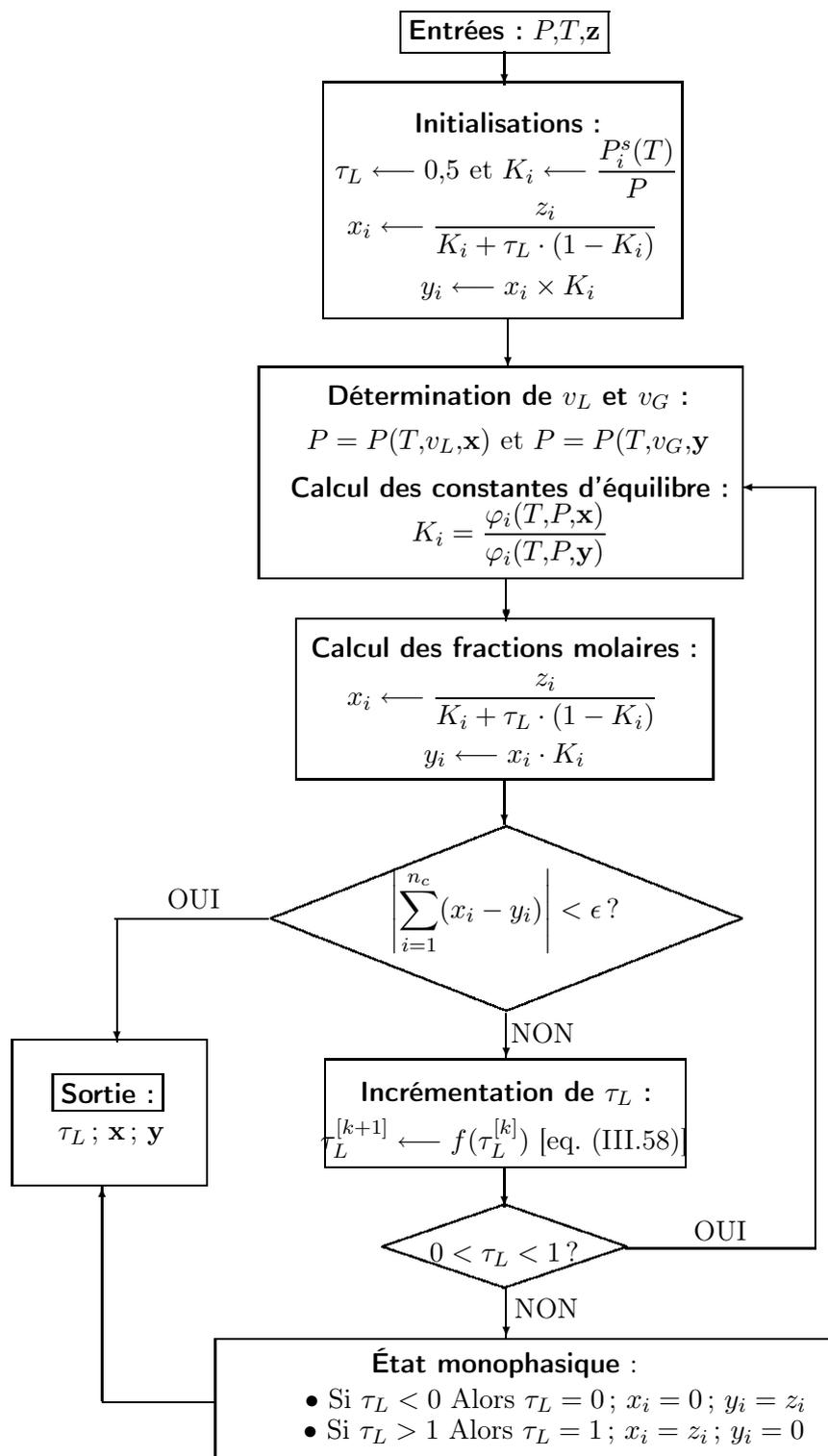


FIGURE III.15 – Exemple d'algorithme de flash utilisant la formule itérative de RICE-RACHFORD.

Une fois les valeurs de τ_L , τ_G , \mathbf{x} et \mathbf{y} calculées, on peut alors aisément repasser en grandeurs extensives n_L , n_G , $n_{i,L}$ et $n_{i,G}$ en utilisant les relations précédemment présentées.

L'algorithme de flash implémenté dans les programmes utilisés au cours de cette thèse est celui proposé par A.GRAMAJO [3] qui ne se contente pas de l'algorithme qui vient d'être présenté, appelé *méthode de substitution classique*. Pour éviter des problèmes de non convergence ou d'échec du calcul de flash, il fonde sa résolution sur le couplage de quatre procédures différentes :

1. **La méthode de substitution classique.** Elle permet généralement d'approcher la solution du calcul de flash en un nombre raisonnable d'itérations pourvu que le calcul soit convenablement initialisé.
2. **La méthode de substitution simple.** Cette méthode est utilisée notamment pour initialiser convenablement le calcul du flash. Dans certains cas, l'initialisation *solution idéale* proposée dans l'algorithme de la figure III.15 n'est pas satisfaisante (en particulier quand le système réel est diphasique tandis que le système idéal est monophasique). Pour mettre en œuvre cette méthode de substitution simple, on introduit les rapports des quantités de matière : $L_i = \frac{n_{i,G}}{n_{i,L}} = \frac{y_i \cdot \tau_G}{x_i \cdot \tau_L}$.

En utilisant la relation $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_{i,L}}{\varphi_{i,G}}$, on obtient :

$$L_i = \frac{\varphi_{i,L} \cdot x_i}{\varphi_{i,G} \cdot y_i} \times \underbrace{\frac{y_i \cdot \tau_G}{x_i \cdot \tau_L}}_{L_i}$$

et la formule de substitution à l'itération k s'écrit :

$$\ln L_i^{[k+1]} = \ln L_i^{[k]} + \ln \left(\frac{\varphi_{i,L} \cdot x_i}{\varphi_{i,G} \cdot y_i} \right)^{[k]} \quad (\text{III.59})$$

La quantité du constituant i dans la phase G vaut :

$$n_{i,G} = \frac{n_i^0 \cdot L_i}{1 + L_i} \iff y_i \cdot \tau_G = \frac{z_i \cdot L_i}{1 + L_i}$$

Idem, pour la phase L :

$$n_{i,L} = \frac{n_i^0}{1 + L_i} \iff x_i \cdot \tau_L = \frac{z_i}{1 + L_i}$$

Finalement :

$$x_i = \frac{x_i \cdot \tau_L}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \tau_L} = \frac{\frac{z_i}{1 + L_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{1 + L_i}} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{y_i \cdot \tau_G}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \cdot \tau_G} = \frac{\frac{z_i \cdot L_i}{1 + L_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i \cdot L_i}{1 + L_i}} \quad (\text{III.60})$$

et

$$\tau_L = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot L_i = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{1 + L_i} \quad \text{et} \quad \tau_G = 1 - \tau_L \quad (\text{III.61})$$

3. **Méthode de NEWTON-RAPHSON.** Elle consiste à résoudre le système $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ avec $F_i = \ln(y_i \cdot \varphi_{i,G}) - \ln(x_i \cdot \varphi_{i,L})$ en jouant sur les quantités de matière des constituants dans les phases L et G . On note $\Delta \mathbf{n}$, le vecteur des avancements des changements de phase ($\Delta n_i = \Delta n_{i,G} = -\Delta n_{i,L}$), c'est-à-dire le vecteur des variations des quantités de matière des constituants dans chacune des deux phases entre deux itérations successives de la

méthode. On note \mathbf{J} , la matrice jacobienne associée à la fonction $\mathbf{F} : J_{ij} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{j \neq k}}$.

On note $\Delta \mathbf{n}_G$, le vecteur d'éléments $n_{i,G}$ et $\Delta \mathbf{n}_L$, le vecteur d'éléments $n_{i,L}$.

Le système à résoudre, d'inconnue $\Delta \mathbf{n}$ s'écrit alors :

$$\mathbf{J} \cdot \Delta \mathbf{n} = -\mathbf{F} \quad (\text{III.62})$$

Les quantités de matière des phases sont obtenues par les relations :

$$\mathbf{n}_G^{[k+1]} = \mathbf{n}_G^{[k]} + \Delta \mathbf{n} \quad \text{et} \quad \mathbf{n}_L^{[k+1]} = \mathbf{n}_L^{[k]} - \Delta \mathbf{n} \quad (\text{III.63})$$

4. Utilisation du critère du plan tangent dans le cas où le calcul de flash converge vers un état monophasique pour s'assurer de la validité du résultat obtenu.

Cet algorithme de flash est très puissant et permet dans la majeure partie des cas, de calculer les équilibres de phases avec une excellente précision (y compris au voisinage des points critiques qui sont pourtant assez délicats à calculer). Cependant, lorsque dans les conditions de température, de pression et de composition globale que l'on se donne, le système binaire est au voisinage d'une ligne d'équilibre triphasique, cet algorithme de flash détecte parfois des équilibres diphasiques constitués d'états métastables au lieu de détecter l'état diphasique constitué d'états stables.

Un cas typique d'échec de résolution du flash est le cas d'un système binaire possédant un comportement hétéroazéotropique. Ce cas est illustré par les figures III.16 et III.17.

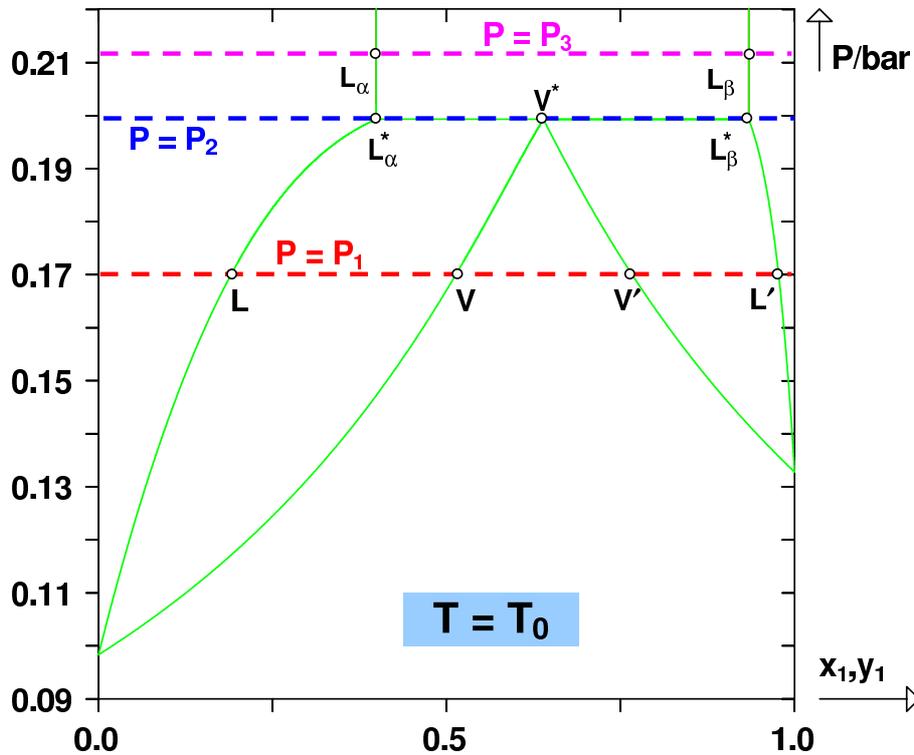


FIGURE III.16 – Diagramme isotherme à $T = T_0$ d'un système binaire possédant un azéotrope hétérogène à la température du diagramme. P_2 est la pression de l'équilibre triphasique à T_0 . P_1 est légèrement inférieure à P_2 et P_3 est légèrement supérieure à P_2 .

A la température T_0 et sous la pression P_1 , il existe deux équilibres diphasiques stables : un équilibre liquide-vapeur LV et un équilibre vapeur-liquide $V'L'$. Dans le diagramme $g^M/(RT)$ correspondant, on observe donc deux bitangentes qui n'interfèrent pas l'une avec l'autre. Sous la

III.4. CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES À PARTIR D'ÉQUATIONS D'ÉTAT CUBIQUES

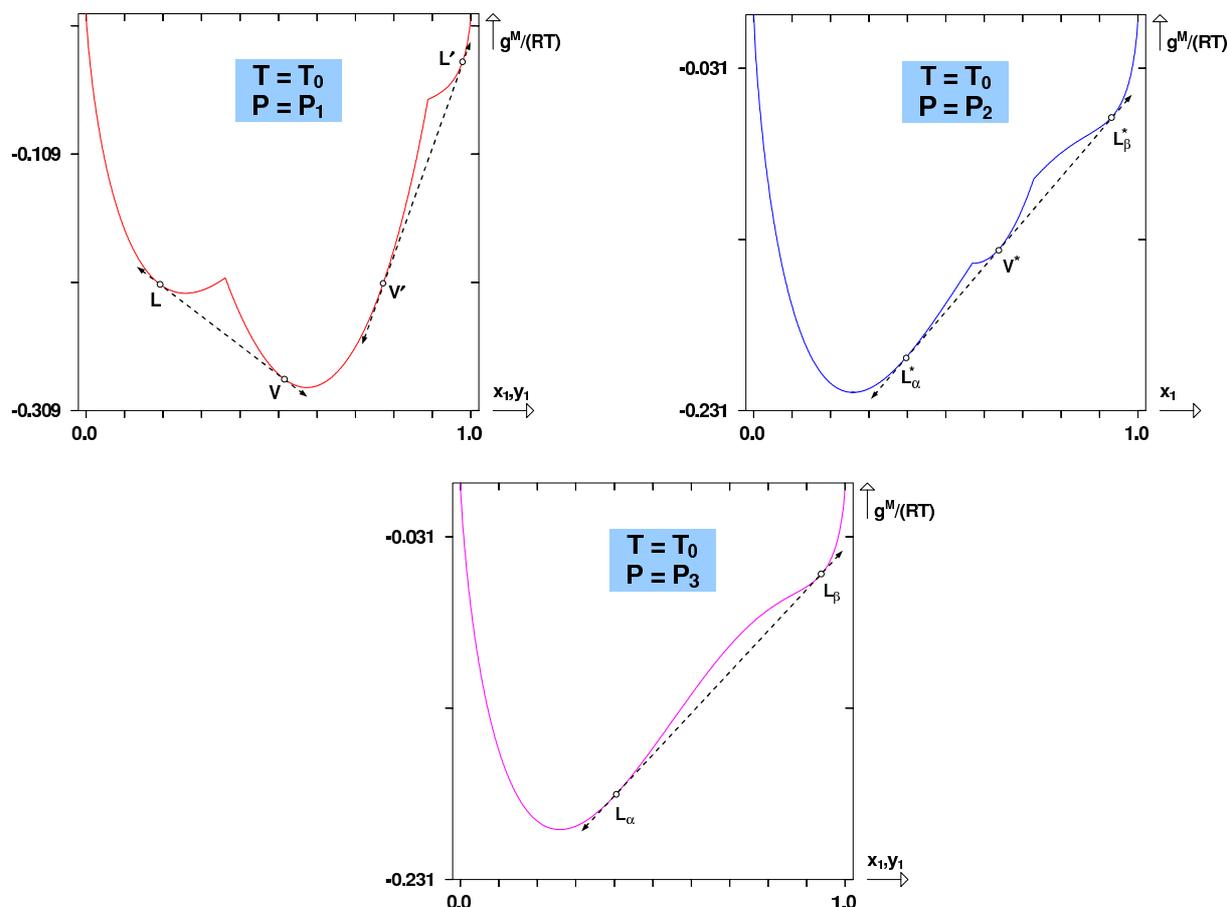


FIGURE III.17 – Diagrammes $g^M/(RT)$ vs. x_1 à $T = T_0$ et aux pressions P_1 , P_2 (équilibre triphasique) et P_3 définies sur la figure III.16. Les lignes pointillées sont les bitangentes et tritangentes matérialisant les équilibres diphasiques et triphasiques stables.

pression P_2 , le binaire présente un équilibre triphasique $L_\alpha^*L_\beta^*V^*$. Dans le plan $(g^M/(RT) ; x_1)$, on observe donc une *tritangente*, c'est-à-dire une tangente commune à trois points de la courbe. Enfin, à $P = P_3$, on observe un équilibre diphasique liquide-liquide stable. Avec l'algorithme de flash précédent, des problèmes peuvent survenir au voisinage de la pression triphasique. Afin de comprendre les phénomènes conduisant à une résolution erronée du flash, on trace le diagramme $g^M/(RT)$ vs. x_1 à la température T_0 et sous une pression $P_2 + \epsilon$ très proche de P_2 .

On peut constater sur le graphe qu'il existe trois équilibres diphasiques vérifiant les conditions d'équilibre entre phases ($\forall i, \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$). Sur ces trois équilibres, un seul est associé à des états stables (celui représenté par une bitangente grise). Les deux autres sont associés à des états moins stables. A la température T_0 , dans le voisinage de la pression triphasique, on constate qu'il est très délicat pour un algorithme de flash d'effectuer la résolution des conditions d'équilibre. Il existe un grand risque que les calculs convergent vers un état diphasique non stable.

Pour résoudre ce type de problèmes, la première étape consiste à les détecter. Pour cela, on vérifie systématiquement les solutions du flash en utilisant le critère du plan tangent à T et P . Pour chacune des phases en équilibre, on teste la stabilité en traçant la distance au plan tangent à la composition, la pression et la température des phases et on cherche la position du minimum global dont le signe permet de statuer sur la stabilité de la phase testée. Pour ce faire on utilise

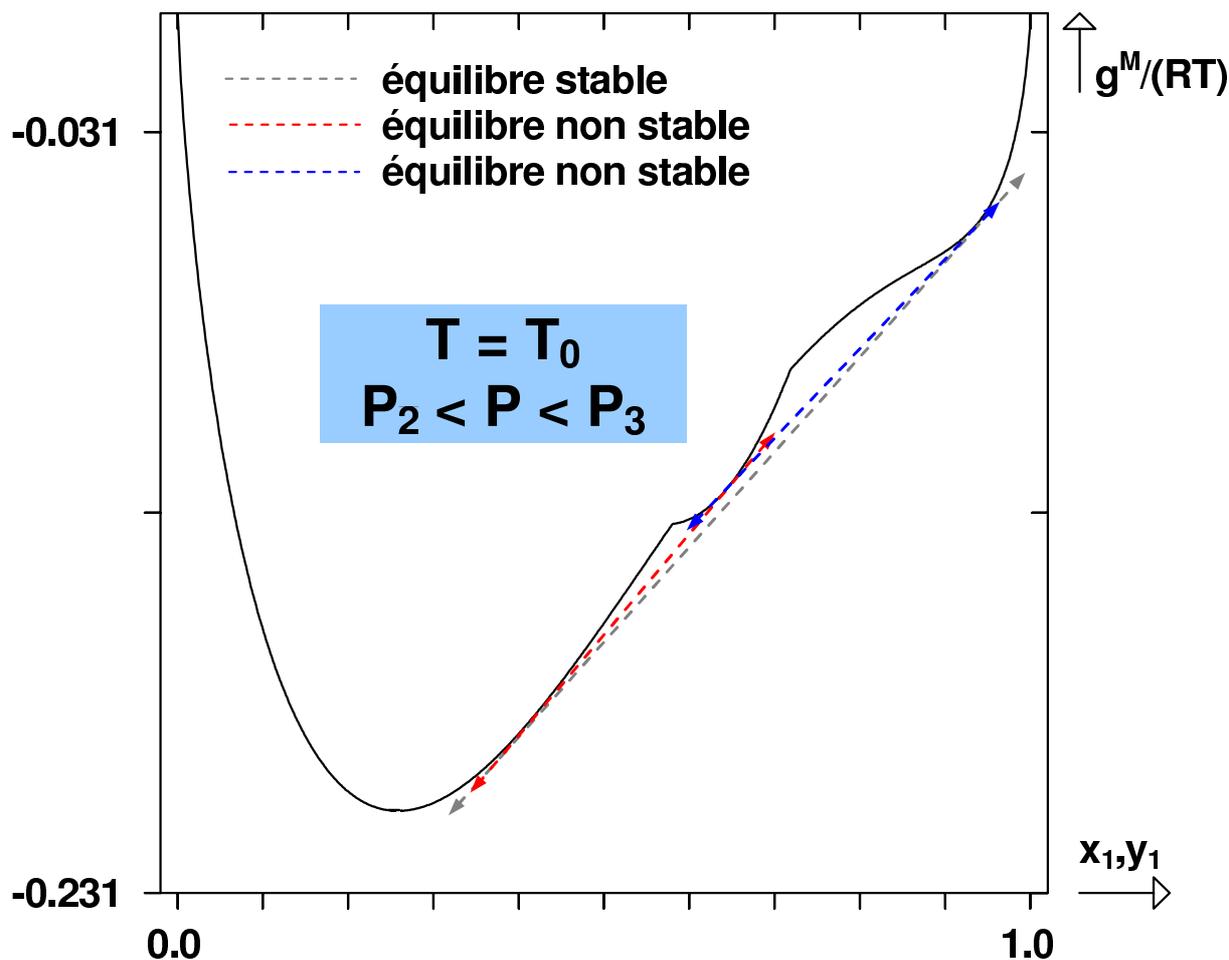


FIGURE III.18 – Diagrammes $g^M/(RT)$ vs. x_1 à $T = T_0$ et sous une pression comprise entre P_2 et P_3 . La ligne pointillée grise représente une bitangente associée à des états stables en équilibre. Les lignes pointillées rouge et bleue sont des bitangente associées à des états non stables en équilibre.

la méthode exposée en annexe, paragraphe III.5.2.

Si un équilibre diphasique non stable, caractérisé par les compositions x_1^0 et y_1^0 de chacune des deux phases, a été détecté, on cherche les compositions des phases stables en équilibre. Pour cela, on cherche par dichotomie à température et pression fixées, une transition entre des états stables et non stables en faisant varier la composition x_1 entre 0 et x_1^0 . On obtient une nouvelle composition x_1' d'une phase en équilibre diphasique. De même, on cherche par dichotomie, une transition stable/non stable en faisant varier à température et pression fixées, la composition y_1 entre y_1^0 et 1. La fraction molaire obtenue est notée y_1' .

Enfin, on vérifie l'égalité des potentiels chimiques des constituants 1 et 2 du système binaire entre les deux nouvelles phases calculées.

Si ces potentiels chimiques ne sont pas égaux, c'est qu'il existe dans les conditions de température et de pression imposées, deux équilibres diphasiques. C'était par exemple le cas pour la pression P_1 de la figure III.16. Dans ce cas, pour calculer la composition x_1'' de la phase en équilibre avec celle de composition x_1' , on utilise le critère du plan tangent à la composition x_1' et on cherche la position du minimum global ayant une composition différente de x_1' . De même, pour calculer la composition y_1'' de la phase en équilibre avec celle de composition y_1' , on utilise un critère du plan

tangent à la composition y'_1 et on cherche la position du minimum global ayant une composition différente de y'_1 .

Cette procédure, certes un peu laborieuse, permet d'avoir un algorithme de flash diphasique très robuste, convergeant convenablement dans presque 100 % des cas.

III.4.2 Calcul des courbes de pression de vapeur saturante des corps purs

Pour effectuer le calcul des pressions de vapeur saturante, on fixe la température T du corps pur à une valeur comprise entre la température du point triple (si elle est connue) et la température critique (qui est nécessairement connue lorsque l'on utilise des équations d'état cubiques de l'ensemble principal).

Les trois inconnues du problème sont : la pression de vapeur saturante du binaire, notée P^s , et les volumes molaires des phases liquide et vapeur en équilibre notés v_L et v_G .

Les trois équations à résoudre s'écrivent :

$$\begin{cases} P^s & = P(T, v_L) & \text{(équation d'état)} \\ P^s & = P(T, v_G) & \text{(équation d'état)} \\ \ln \varphi_L^*(T, v_L) & = \ln \varphi_L^*(T, v_G) & \text{(condition d'uniformité des potentiels chimiques)} \end{cases} \quad \text{(III.64)}$$

Pour résoudre les équations d'état, on utilise les méthodes présentées en annexe III.5.1. Pour l'équation $\Psi = \ln \varphi_L^*(T, v_L) - \ln \varphi_L^*(T, v_G)$, on utilise une méthode de NEWTON en itérant sur la variable P^s :

$$P^{[k+1]} = P^{[k]} - \frac{\Psi^{[k]}}{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial P}\right)_T^{[k]}} = P^{[k]} - R \cdot T \frac{\ln \varphi_G^{[k]} - \ln \varphi_L^{[k]}}{v_G^{[k]} - v_L^{[k]}} \quad \text{(III.65)}$$

Dans certains cas, lorsque la pression recherchée est très faible, la formule de NEWTON est susceptible de conduire à des valeurs de pressions négatives. Pour éviter ce problème, il est commode d'itérer non plus sur P^s mais sur la variable $\ln P^s$. La formule de NEWTON s'écrit alors :

$$P^{[k+1]} = P^{[k]} \cdot \exp \left(- \frac{R \cdot T}{P^{[k]}} \cdot \frac{\ln \varphi_G^{[k]} - \ln \varphi_L^{[k]}}{v_G^{[k]} - v_L^{[k]}} \right) \quad \text{(III.66)}$$

Le calcul des coefficients de fugacité s'effectue à partir des expressions données en annexe III.5.3.

III.4.3 Calcul des points de BANCROFT

Les points de BANCROFT, on le rappelle, sont les points d'intersection des courbes de pression de vapeur saturante de deux constituants, appelés 1 et 2, dans le plan (P, T) .

Les inconnues du problème sont la température du point d'intersection, notée T_B et la pression P_B .

Pour les calculer, il suffit de résoudre le système de deux équations à deux inconnues suivant :

$$\begin{cases} P_1^s(T_B) - P_2^s(T_B) & = 0 \\ P_1^s(T_B) & = P_B \end{cases} \quad \text{(III.67)}$$

La première étape de la procédure consiste à vérifier l'existence des points de BANCROFT en comparant la position relative des pressions de vapeur saturante des constituants 1 et 2 à la température $T = \min\{T_{c,1}, T_{c,2}\}$ et à une température très faible (typiquement 50 K). Si les pressions de vapeur sont rangées dans des ordres différents à ces deux températures, il y a un point de BANCROFT.

S'il existe, on recherche sa température par dichotomie jusqu'à obtenir une approximation à moins de 1 K.

On met alors en œuvre une méthode de NEWTON de convergence plus rapide qu'une dichotomie :

$$T^{[k+1]} = T^{[k]} - \frac{P_1^s - P_2^s}{\frac{dP_1^s}{dT} - \frac{dP_2^s}{dT}} \quad (\text{III.68})$$

et d'après la formule de CLAPEYRON :

$$\frac{dP_i^s}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \cdot (v_G^{sat} - v_L^{sat})}$$

où v_G^{sat} et v_L^{sat} sont les volumes molaires des phases vapeur et liquide à l'équilibre à la température T .

L'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{vap}H$ se calcule à partir d'une équation d'état cubique en remarquant que :

$$\Delta_{vap}H = h^{éc}(T, v_G^{sat}) - h^{éc}(T, v_L^{sat}) \quad (\text{III.69})$$

III.4.4 Calcul des points critiques des mélanges binaires

Pour calculer les points critiques des mélanges, il est nécessaire de disposer d'équations caractérisant les conditions critiques. Pour cela, on utilise le critère du plan tangent à T et V (voir paragraphe III.3.3) pour lequel l'expression de la distance au plan tangent est donnée par l'expression :

$$\delta(T_0, V_0, \mathbf{n}_0, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^{n_c} n_i \cdot [\mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}) - \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)] + (P_0 - P) \cdot V_0 \quad (\text{III.70})$$

avec : $P = P(T_0, V_0, \mathbf{n})$ et $P_0 = P(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$.

La dérivée première de δ par rapport à n_i vaut² :

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} = \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}) - \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) \quad (\text{III.71})$$

Un développement limité à l'ordre 3 au voisinage de la phase dont on teste la stabilité, de composition \mathbf{n}_0 , de volume V_0 et de température T_0 s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta(T_0, V_0, \mathbf{n}_0, \mathbf{n}) &= \delta(T_0, V_0, \mathbf{n}_0, \mathbf{n}_0) + \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \delta}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} \Big|_{T_0, V_0, \mathbf{n}_0} \Delta n_i \\ &+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T, V} \Big|_{T_0, V_0, \mathbf{n}_0} \Delta n_i \cdot \Delta n_j \\ &+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T, V} \Big|_{T_0, V_0, \mathbf{n}_0} \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k + o(\|\Delta \mathbf{n}\|^3) \end{aligned} \quad (\text{III.72})$$

2. pour obtenir ce résultat, on dérive δ par rapport à n_i et on applique l'équation de GIBBS-DUHEM à température et volume constant, i.e. : $\sum_{j=1}^{n_c} n_j \cdot d\mu_j - V \cdot dP = 0$.

avec : $\Delta n_i = n_i - n_{i,0}$.

Les dérivées seconde et troisième de δ valent :

$$M_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T,V, n_k \neq j} \quad (\text{III.73})$$

$$N_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} \quad (\text{III.74})$$

Lorsqu'ils sont évalués à la température T_0 , au volume V_0 et à la composition \mathbf{n}_0 de la phase testée, les termes M_{ij} et N_{ijk} sont notés avec un exposant zéro :

$$M_{ij}^0 = M_{ij}(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) \quad \text{et} \quad N_{ijk}^0 = N_{ijk}(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$$

En vertu des équations (III.70) et (III.71) :

$$\delta(T_0, V_0, \mathbf{n}_0, \mathbf{n}_0) = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \delta}{\partial n_i} \right)_{T,V, n_j \neq i} \Big|_{T_0, V_0, \mathbf{n}_0} = 0$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \delta(T_0, V_0, \mathbf{n}_0, \mathbf{n}) &= \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{2} M_{ij}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \\ &+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} \frac{1}{6} N_{ijk}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k + o(\|\Delta \mathbf{n}\|^3) \end{aligned} \quad (\text{III.75})$$

► Cas des systèmes binaires :

Dans le cas des systèmes binaires, il est possible d'exprimer δ en fonction de vraies dérivées partielles. On introduit la variable s qui quantifie la distance entre la composition de la phase dont on teste la stabilité et la composition de la phase qui se forme : $s = x_1 - z_1$ où $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ et $z_1 = n_{1,0}/(n_{1,0} + n_{2,0})$. On obtient :

$$\delta(T_0, v_0, s) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_0, v_0, s=0} s^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial s^3} \right)_{T,v} \Big|_{T_0, v_0, s=0} s^3 + o(s^3) \quad (\text{III.76})$$

On représente sur la figure III.19, un point de bulle, un point de rosée et un point critique du système méthane(1)/propane(2) situés sur l'enveloppe de phase à la composition $z_1 = 0,8$ dans le plan (P, T) .

Sur la figure III.20, les distances au plan tangent associées aux points B , R et C sont représentées. On peut constater que les courbes associées aux points B et R possèdent deux points d'inflexion chacune. Ces points d'inflexion viennent fusionner en un point de tangente horizontale au niveau du point critique C en $s = 0$.

Le point critique d'un mélange binaire vérifie donc :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = 0 \quad (\text{point d'inflexion en } s = 0) \quad (\text{III.77})$$

et

$$\left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial s^3} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = 0 \quad (\text{les points d'inflexions fusionnent à tangente horizontale en } s = 0) \quad (\text{III.78})$$

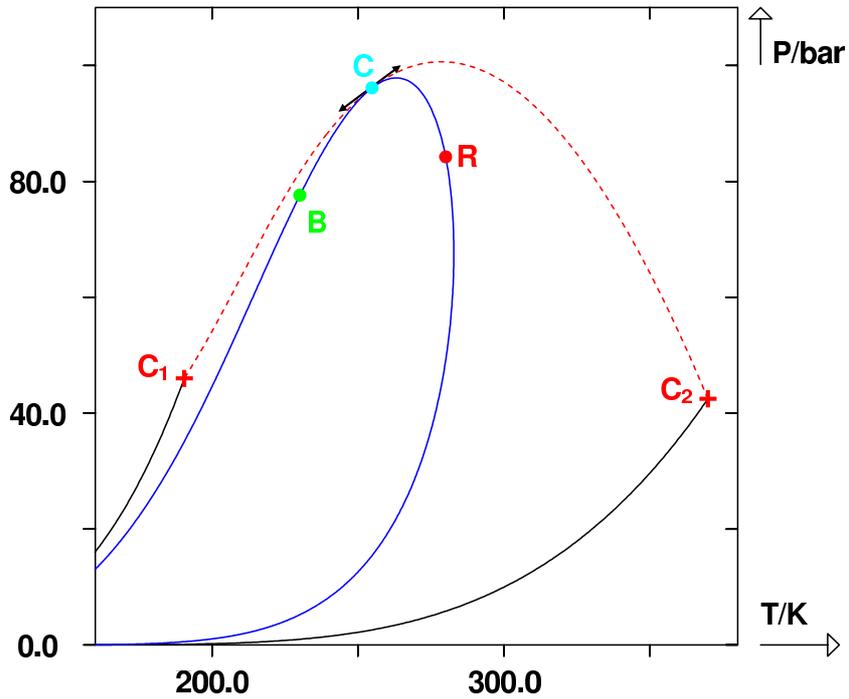


FIGURE III.19 – Courbe bleue : enveloppe de phase à composition constante $z_1 = 0,8$ du système méthane(1)/propane(2). Courbe pointillée : lieu des points critiques du binaire. Point B : point de bulle au voisinage du point critique C de composition $z_{1,c} = 0,8$. Point R : point de rosée au voisinage du point critique C . C_1 et C_2 : points critiques des corps purs.

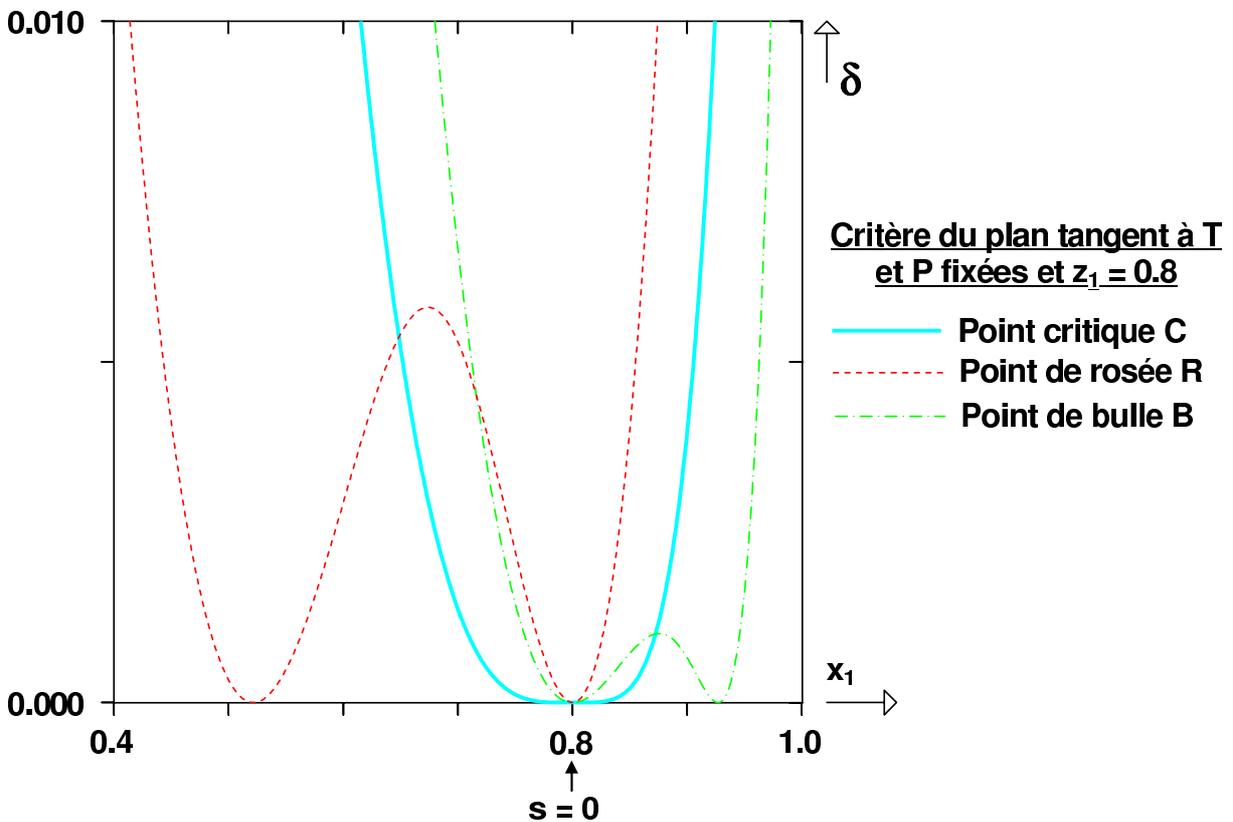


FIGURE III.20 – Distances au plan tangent à la composition $z_1 = 0,8$ associées aux solutions représentées par les points B (en vert), C (en bleu ciel) et R (en rouge) sur la figure III.19.

► Pour résumer :

Les conditions critiques pour un système binaire peuvent s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = 0 \\ \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial s^3} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = 0 \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial x_1^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, z_{1,c}} = 0 \\ \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial x_1^3} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, z_{1,c}} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.79})$$

Plus généralement, pour un mélange multiconstituant, les termes d'ordre 2 et 3 de la formule (III.75) s'annulent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} M_{ij}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j = 0 \\ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} N_{ijk}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k = 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.80})$$

► Résolution numérique :

Pour commencer, il est nécessaire de remarquer que les points critiques possèdent une variance égale à un. Par conséquent, pour calculer un point critique, il est nécessaire de se fixer une variable parmi les inconnues du problème qui sont : la température T_c , le volume molaire v_c et la composition \mathbf{z}_c . On peut alors résoudre les deux conditions critiques par rapport aux deux inconnues restantes.

★ On s'intéresse à présent à la méthode de résolution numérique proposée par HEIDEMANN et KHALIL en 1980 [4].

Les auteurs choisissent dans leur algorithme de spécifier la composition critique.

Par ailleurs, ils modifient la spécification critique sur les termes du second ordre de la sorte :

$$b = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} M_{ij}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j = 0 \iff \Delta \mathbf{n}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \Delta \mathbf{n} = 0 \iff \mathbf{M} \cdot \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0} \iff \det \mathbf{M} = 0$$

où \mathbf{M} est une matrice d'éléments M_{ij}^0 .

Voici sommairement l'algorithme proposé :

1. On fixe la composition critique \mathbf{z}_c .
2. La température critique est initialisée à $T_c = \sum_i z_{c,i} \cdot T_{c,i}$. Le volume molaire critique est initialisé à $v_c = 4 \cdot b_m$ (b_m est le covolume intervenant dans les équations d'état cubiques).
3. On cherche à volume molaire fixé, à l'aide d'une méthode de NEWTON la température T_c telle que l'on ait $\det \mathbf{M} = \mathbf{0}$.
4. On calcule $\Delta \mathbf{n}$ tel que $\mathbf{M} \cdot \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0}$ puis on norme $\Delta \mathbf{n}$.
5. On calcule la quantité $c = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} N_{ijk}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k$.
6. Si $C = 0$, la résolution est terminée. Sinon, on effectue une itération sur le volume critique à l'aide d'une méthode de NEWTON pour résoudre l'équation $c = 0$ à température T_c fixée et on retourne au point 3.

★ En 1984, MICHELSEN [5] propose un algorithme de calcul des points critiques reposant sur la méthode proposée par HEIDEMANN et KHALIL en améliorant certains aspects de la procédure d'origine.

La méthode proposée permet en particulier de calculer très simplement la triple somme du terme c ce qui n'était pas le cas de la méthode précédente.

Pour commencer, MICHELSEN cherche à mettre, comme pour les systèmes binaires, la double somme constituant le terme b sous la forme $\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} s^2$. Pour cela, il identifie les termes du second ordre dans les développements suivants :

$$\begin{aligned} \delta(T_c, V_c, \mathbf{z}, \mathbf{n}) &= \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{2} M_{ij}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \\ &+ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_c} \frac{1}{6} N_{ijk}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k + o(\|\Delta \mathbf{n}\|^3) \end{aligned}$$

et

$$\delta(T_c, v_c, s) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} \Big|_{T_0, v_0, s=0} s^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial s^3}\right)_{T,v} \Big|_{T_0, v_0, s=0} s^3 + o(s^3)$$

Il obtient alors :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} \Big|_{T_0, v_0, s=0} s^2 = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} M_{ij}^0 \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \quad (\text{III.81})$$

Afin de pouvoir identifier les deux expressions, on choisit s (qui représente l'écart entre la composition de la phase de référence et celle de la phase inspectée) sous la forme suivante :

$$s = \frac{n_i - z_i}{u_i \sqrt{z_i}} \quad (\text{III.82})$$

où u_i est choisi tel que le paramètre s soit constant quel que soit i . Nous verrons par la suite comment le déterminer.

On a donc :

$$\Delta n_i = n_i - z_i = s \cdot u_i \cdot \sqrt{z_i}$$

Par conséquent, d'après (III.81) :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} s^2 = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} M_{ij}^0 \cdot u_i \cdot u_j \cdot \sqrt{z_i \cdot z_j} \cdot s^2 \quad (\text{III.83})$$

et finalement :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \underbrace{M_{ij}^0 \cdot \sqrt{z_i \cdot z_j}}_{M_{ij}^*} \cdot u_i \cdot u_j \quad (\text{III.84})$$

qui sous forme matricielle s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2}\right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{M}^* \cdot \mathbf{u} \quad (\text{III.85})$$

Pour calculer simplement cette dérivée, on cherche \mathbf{u} comme un vecteur propre de \mathbf{M}^* i.e. :

$$\mathbf{M}^* \cdot \mathbf{u} = \lambda \cdot \mathbf{u} \quad (\text{III.86})$$

où λ est une valeur propre de \mathbf{M}^* . Ainsi :

$$\left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = \lambda \cdot \mathbf{u}^T \cdot \mathbf{u} = \lambda \|\mathbf{u}\| \quad (\text{III.87})$$

Enfin, on choisit de normer \mathbf{u} : $\|\mathbf{u}\| = 1$. On a donc défini ce vecteur comme un vecteur propre normé de \mathbf{M}^* .

Finalement :

$$b = \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial s^2} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} = \lambda \quad (\text{III.88})$$

Pour le terme d'ordre 3, on dérive numériquement celui d'ordre 2 par rapport à s :

$$c = \left(\frac{\partial^3 \delta}{\partial s^3} \right)_{T,v} \Big|_{T_c, v_c, s=0} \simeq \frac{\lambda(T_c, v_c, s = +\epsilon) - \lambda(T_c, v_c, s = -\epsilon)}{2\epsilon} \quad (\text{III.89})$$

En résumé :

On se place dans le cas d'un système binaire.

Lorsque l'on souhaite calculer les paramètres b et c connaissant la température T_c , le volume molaire v_c et la composition \mathbf{z}_c du point critique, voici les étapes à suivre :

1. Calcul de b :

Recherche de $b = \lambda_1$, la plus petite valeur propre de la matrice \mathbf{M}^* évaluée en $s = 0$:

On résout l'équation $\det(\mathbf{M}^* - \lambda \cdot \mathbf{I}_2) = 0$. Les solutions s'écrivent sous la forme :

$$\lambda = \frac{(M_{11}^* + M_{22}^*) \pm \sqrt{\Delta}}{2} \quad \text{avec : } \Delta = (M_{11}^* + M_{22}^*)^2 + 4[(M_{12}^*)^2 - M_{11}^* \cdot M_{22}^*]$$

$b = \lambda_1$ est la plus petite des deux valeurs propres.

2. Calcul de c :

Pour cela,

- * Calcul du \mathbf{u} , vecteur propre défini par $\mathbf{M}^* \cdot \mathbf{u} = \lambda \cdot \mathbf{u}$: $\mathbf{u} = (1 ; (\lambda_1 - M_{11}^*)/M_{12}^*)$.
Normation : $\mathbf{u} = \mathbf{u}/\|\mathbf{u}\|$.
- * Calcul de $n_i = z_i + s\sqrt{z_i}u_i$ avec $s = \pm\epsilon$.
- * Calcul de \mathbf{M}^* pour une composition \mathbf{n} (i.e. pour $s = \pm\epsilon$) puis de λ_1 pour $s = \pm\epsilon$.
- * Calcul de c par la formule des différences centrées.

Description de la méthode [6] :

Le calcul du lieu des points critiques d'un système binaire est initialisé au point critique du corps pur 2 (le plus lourd) : $T_c \leftarrow T_{c,2}$ et $v_c \leftarrow v_{c,2}$. Pour le calcul du premier point critique, la composition critique du constituant 2 est fixée à 0,9999.

Le système d'équations à résoudre s'écrit :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} X_S - S \\ b \\ c \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (\text{III.90})$$

X_S est la variable spécifiée parmi $\ln T_c$, $\ln v_c$ et $z_{1,c}$ (composition critique du constituant 1). S est la valeur donnée à cette variable. Le vecteur des variables s'écrit : $\mathbf{X} = (z_1 ; \ln T_c ; \ln v_c)$. On désigne par \mathbf{J} , la matrice jacobienne dont les termes s'écrivent :

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \quad (\text{III.91})$$

Pour résoudre ce système, on utilise une méthode de NEWTON-RAPHSON :

$$\begin{cases} \mathbf{J} \cdot \Delta \mathbf{X} + \mathbf{F} = \mathbf{0} \\ \mathbf{X} = \mathbf{X} + \Delta \mathbf{X} \end{cases} \quad (\text{III.92})$$

Lorsqu'un point critique a été calculé, le vecteur des sensibilités $\frac{d\mathbf{X}}{dS}$ est estimé (ce vecteur renseigne sur la variable la plus sensible aux variations de S parmi les trois). Pour le calculer, on résout l'équation suivante :

$$\mathbf{J} \cdot \frac{d\mathbf{X}}{dS} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.93})$$

Le plus grand élément de ce vecteur (en absolu) a même position que la variable à spécifier pour le prochain calcul.

Ce vecteur permet également une estimation des valeurs des variables du prochain point critique calculé :

$$\mathbf{X}_{new} = \mathbf{X}_{old} + \frac{d\mathbf{X}}{dS} \Delta S \quad (\text{III.94})$$

où ΔS a une valeur fixée par l'utilisateur.

On notera que pour chaque point critique calculé, on teste la stabilité suivant la procédure décrite au paragraphe III.5.2. L'algorithme complet de calcul des LPC est donné sur la figure III.21.

Calcul des lignes critiques liquide-liquide :

La procédure est la même que celle que l'on vient de décrire à l'exception de l'initialisation qui est différente. Toute la difficulté vient de la recherche de l'existence de la ligne des points critiques sous haute pression. Pour ce faire, on cherche l'existence d'un point critique à pression fixée, typiquement 2000 bar. On cherche donc à résoudre à pression constante les équations $b = \lambda_1 = 0$ et $\partial b / \partial s = 0$. On peut montrer que dans ces conditions, la fonction b s'écrit :

$$b = \lambda_1 = 1 - \left(\frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial n_2} \right)_{T,P} \quad (\text{III.95})$$

Pour cela, on fixe la température à 300 K et on cherche le minimum de la fonction $\lambda_1(x_1)$ (ce minimum vérifie $\partial b / \partial s = 0$). A la composition de ce minimum (qui est généralement très proche de la composition critique), on recherche par dichotomie la température à laquelle $\lambda_1 = 0$ (si $\lambda_1 > 0$, on la diminue, sinon on l'augmente).

Une fois cette procédure effectuée, on possède une initialisation très correcte des coordonnées du point critique sous 2000 bar que l'on peut injecter dans l'algorithme de MICHELSEN précédemment décrit.

III.4. CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES À PARTIR D'ÉQUATIONS D'ÉTAT CUBIQUES

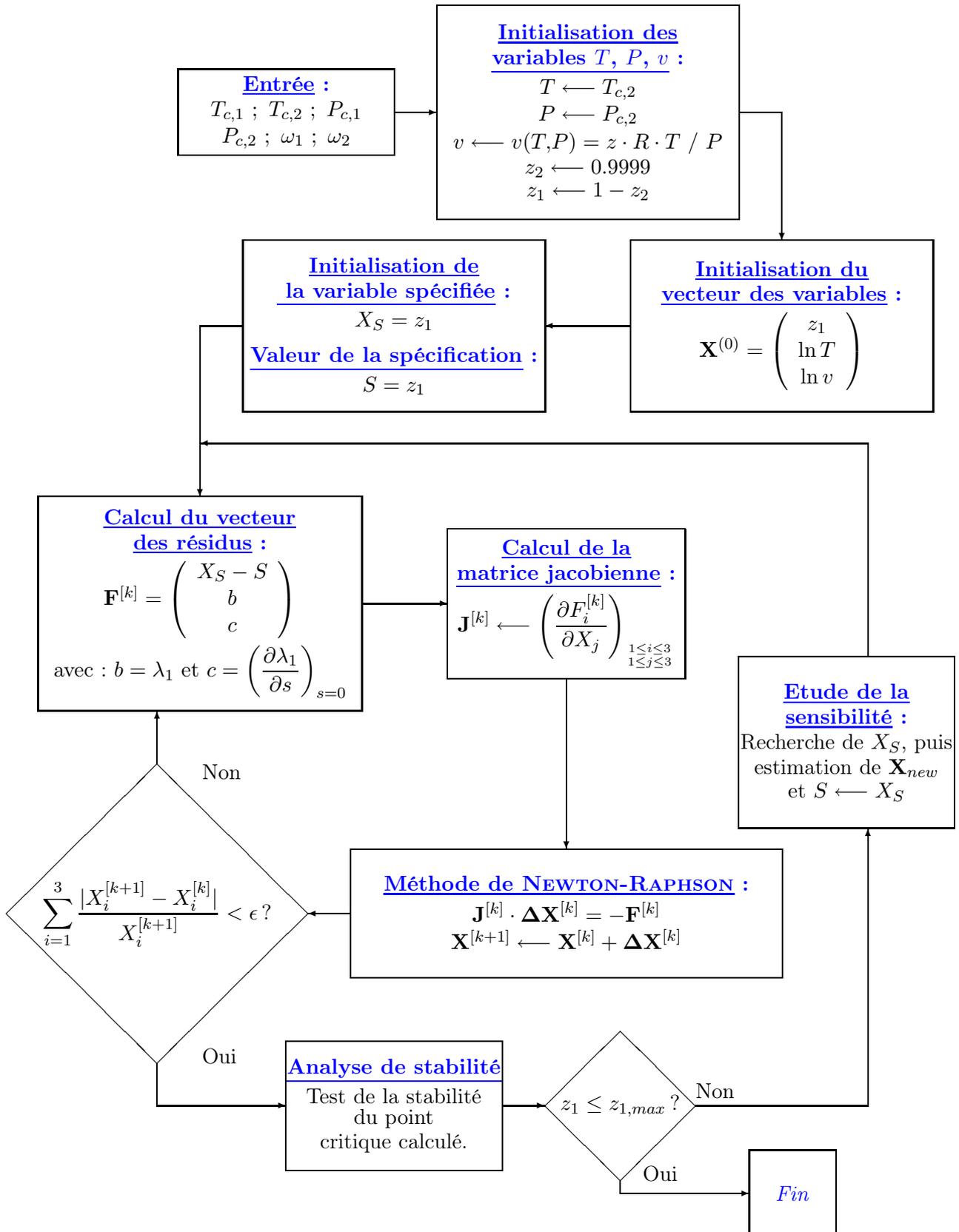


FIGURE III.21 – Algorithme de tracé du lieu des points critiques.

III.4.5 Calcul des points critiques terminaux

Au niveau d'un point critique terminal, la phase critique (caractérisée par une température T_c , un volume molaire v_c et une composition molaire z_c) est en équilibre avec une autre phase, de composition y_1 , de volume v_y et de température T_c . Le problème possède donc cinq inconnues. Les cinq équations à résoudre sont :

$$\begin{cases} b(z_c, T_c, v_c) = 0 \\ c(z_c, T_c, v_c) = 0 \\ P(z_c, T_c, v_c) - P(y_1, T_c, v_y) = 0 \\ \ln f_1(z_c, T_c, v_c) - \ln f_1(y_1, T_c, v_y) = 0 \\ \ln f_2(z_c, T_c, v_c) - \ln f_2(y_1, T_c, v_y) = 0 \end{cases} \quad (\text{III.96})$$

Les points critiques terminaux sont détectés à partir des transitions stable/non stable sur les lieux des points critiques. Lorsque ce type de transition se produit, les points critiques situés au voisinage sont utilisés pour initialiser les valeurs des inconnues du calcul du point critique terminal. Une méthode de NEWTON-RAPHSON est alors mise en œuvre pour déterminer avec précision ces inconnues.

III.4.6 Calcul des lignes triphasiques

Cette fois-ci, le problème possède sept variables : la température T de l'équilibre, les volumes molaires des trois phases v_x , v_y , v_z et leurs compositions x_1 , y_1 , z_1 . Dans ce type de calculs, la température est généralement spécifiée, de sorte que les six inconnues restantes sont déterminées par résolutions des six équations suivantes :

$$\begin{cases} P(x_1, T, v_x) = P(y_1, T, v_y) = P(z_1, T, v_z) \\ \ln f_1(x_1, T, v_x) = \ln f_1(y_1, T, v_y) = \ln f_1(z_1, T, v_z) \\ \ln f_2(x_1, T, v_x) = \ln f_2(y_1, T, v_y) = \ln f_2(z_1, T, v_z) \end{cases} \quad (\text{III.97})$$

La procédure est initialisée à partir d'un point critique terminal. Là encore, une méthode de NEWTON-RAPHSON est utilisée.

III.4.7 Calcul des lignes azéotropiques

Les cinq variables à considérer sont dans ce cas la température T , la composition des phases liquide et vapeur x_1 et y_1 et leurs volumes molaires v_L et v_G . Comme pour les lignes triphasiques, on spécifie généralement la température dans ce type de calcul. Les quatre équations à résoudre sont alors :

$$\begin{cases} x_1 = y_1 \\ P(x_1, T, v_L) = P(y_1, T, v_G) \\ \ln f_1(x_1, T, v_L) = \ln f_1(y_1, T, v_G) \\ \ln f_2(x_1, T, v_L) = \ln f_2(y_1, T, v_G) \end{cases} \quad (\text{III.98})$$

Celles-ci sont résolues à partir là encore d'un algorithme de NEWTON-RAPHSON. Le problème majeur de cette méthode est dans ce cas l'initialisation. Pour le résoudre, on propose la solution suivante :

- on considère 100 températures comprises entre 50 K et $T_{c,1}$.
- pour chacune de ces températures, on calcule à l'aide d'un algorithme de pression de bulle les pentes des courbes de bulle au voisinage des constituants purs. Si le produit de ces pentes est négatif, il existe à la température considérée un azéotrope positif ou négatif.

- dans le cas où l'azéotrope existe, on calcule ses coordonnées toujours en utilisant un algorithme de pression de bulle.
- une fois le premier azéotrope calculé, on utilise la méthode de NEWTON-RAPHSON pour suivre la ligne azéotropique.

Lorsqu'un calcul d'azéotrope est réalisé, il est nécessaire de tester systématiquement la stabilité du point calculé. En effet, un azéotrope peut être stable mais peut également être métastable ou instable. Afin d'illustrer ce propos, on considère le système $CO_2(1)/\text{éthane}(2)$ à la température $T = 150\text{ K}$ modélisé à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON avec $k_{ij} = 0,15$ dont le diagramme de phases est représenté sur la figure III.22.

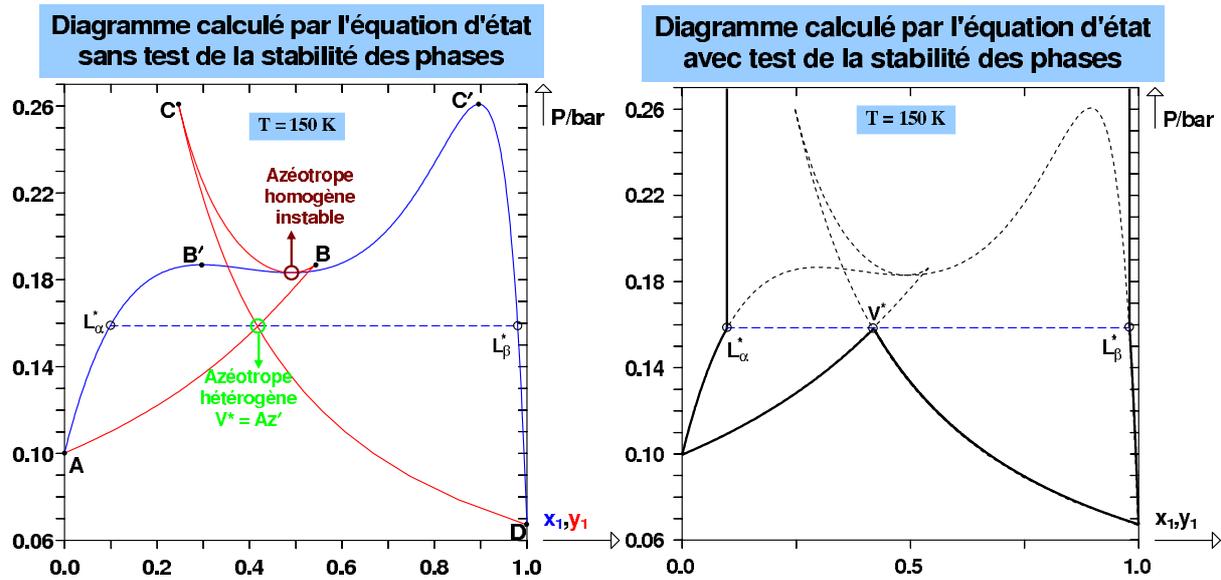


FIGURE III.22 – Diagramme isotherme $CO_2(1)/\text{éthane}(2)$ à $T = 150\text{ K}$ calculé par l'équation d'état de PENG-ROBINSON avec $k_{ij} = 0,15$. **A gauche**, diagramme de phases calculé sans tester la stabilité des phases. Courbe bleue : courbe de bulle ; courbe rouge : courbe de rosée. Ligne pointillée bleue : ligne d'équilibre triphasique. **A droite**, diagramme de phases calculé après test de la stabilité des phases à partir du critère du plan tangent. Ligne pointillée bleue : ligne d'équilibre triphasique. Ligne pointillée noire : états non stables sur les courbes de bulle et de rosée. Trait continu : état stables.

Sur le volet de gauche, la courbe de bulle est représentée par une ligne bleue. L_α^* représente la phase liquide α triphasique. Ce point de la courbe de bulle matérialise la transition entre les états stables et métastables. C'est également le cas du point L_β^* . Les transitions entre les états métastable et instable sont repérées par les points B' et C' . Finalement :

- les branches stables de la courbe de bulle sont : $\widehat{AL_\alpha^*}$ et $\widehat{L_\beta^*D}$,
- les branches métastables sont $\widehat{L_\alpha^*B'}$ et $\widehat{C'L_\beta^*}$,
- l'unique branche instable (qui correspond à la racine intermédiaire entre les racines liquide et vapeur lorsque l'équation d'état est résolue) est : $\widehat{B'C'}$.

De même, sur la courbe de rosée (matérialisée en rouge), une analyse similaire peut être réalisée :

- les branches stables de la courbe de rosée sont : $\widehat{AV^*}$ et $\widehat{V^*D}$,
- les branches métastables sont $\widehat{V^*B}$ et $\widehat{CV^*}$,
- l'unique branche instable est : \widehat{BC} .

On notera que les états B et B' sont en équilibre (égalité des potentiels chimiques des constituants dans chaque phase), tout comme les points C et C' . Sur la courbe de bulle l'arc instable est encadré par deux maxima (B' et C'), tandis que sur la courbe de rosée, il est encadré par

deux points de rebroussement (B et C).

Le point V^* définit dans ce cas un azéotrope hétérogène (puisque $x_{1,\alpha}^* < y_1^* < x_{1,\beta}^*$). La résolution des conditions d'azéotropie homogène (III.98) possède une unique solution à la température considérée : c'est le point de tangence horizontale commun aux courbes de bulle et de rosée. Ce point se situe sur les branches instables des courbes de bulle et de rosée. L'azéotrope homogène est donc instable.

N.B. : A chaque fois qu'un azéotrope homogène non stable est calculé, il existe un hétéroazéotrope correspondant. Sur le volet droit de la figure III.22, on a tracé en trait gras, le diagramme de phases réel du binaire (tel qu'on l'obtiendrait en utilisant un algorithme de flash par exemple). Les domaines non stables sont représentés en traits pointillés noirs.

Afin de comprendre le comportement global des lignes azéotropiques (et les transitions stable / non stable), on s'intéresse au D.E.P.G. du système binaire $CO_2(1)$ /éthane(2) représenté sur la figure III.23. Comme le montre le D.E.P.G. dans le plan (T, x_1) , les azéotropes homogènes non

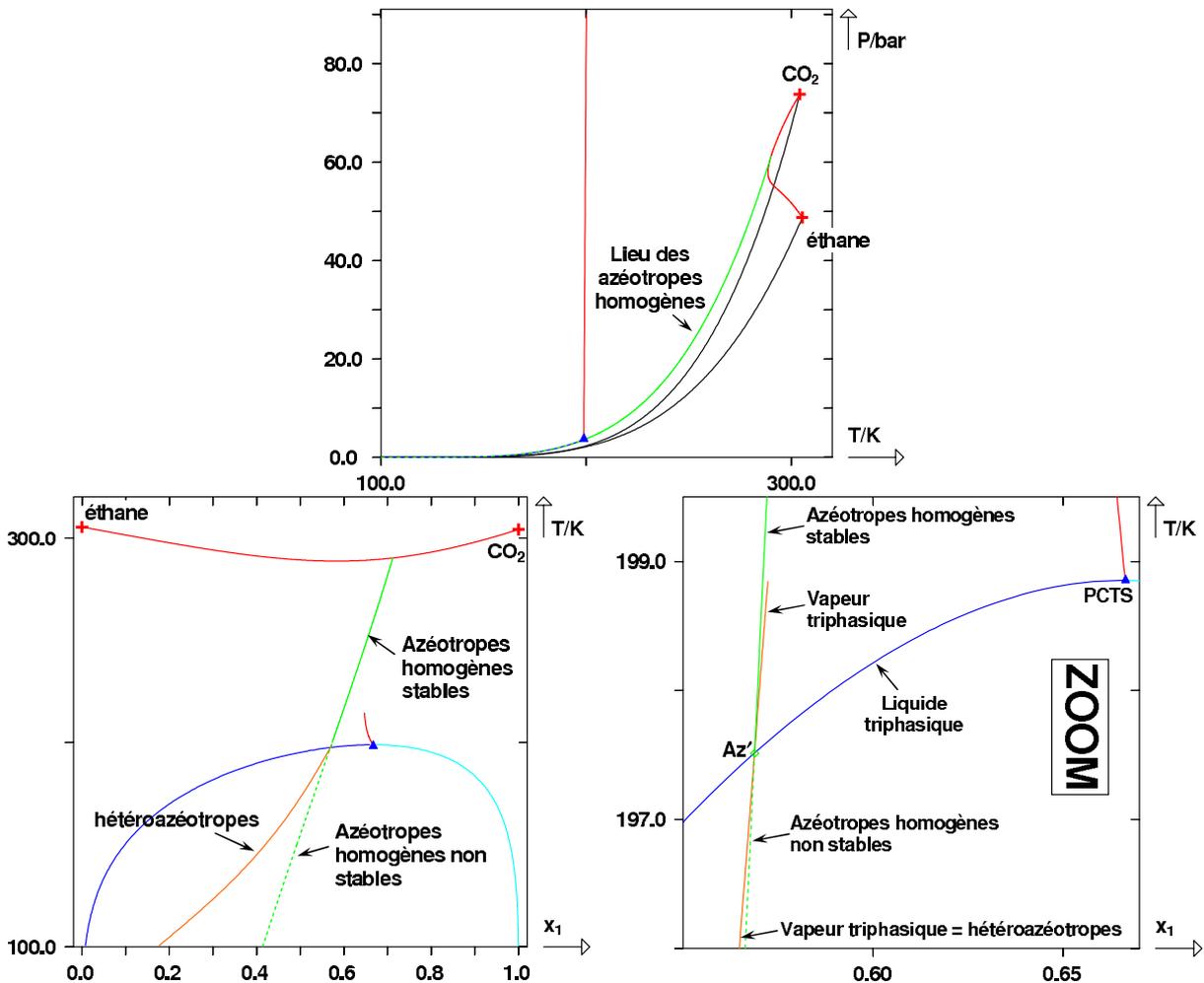


FIGURE III.23 – D.E.P.G. du système $CO_2(1)$ /éthane(2) dans les plans (P,T) et (T,x_1) .

stables sont calculés lorsque la température du système est inférieure à celle du biazéotrope Az' . Au voisinage du biazéotrope, on trace trois diagrammes isothermes donnés sur la figure III.24.

Pour un température inférieure à $T_{Az'}$, l'azéotrope homogène est non stable (à $T = 193 K$, l'azéotrope définit un point de rebroussement ; il matérialise donc dans ce cas la transition entre

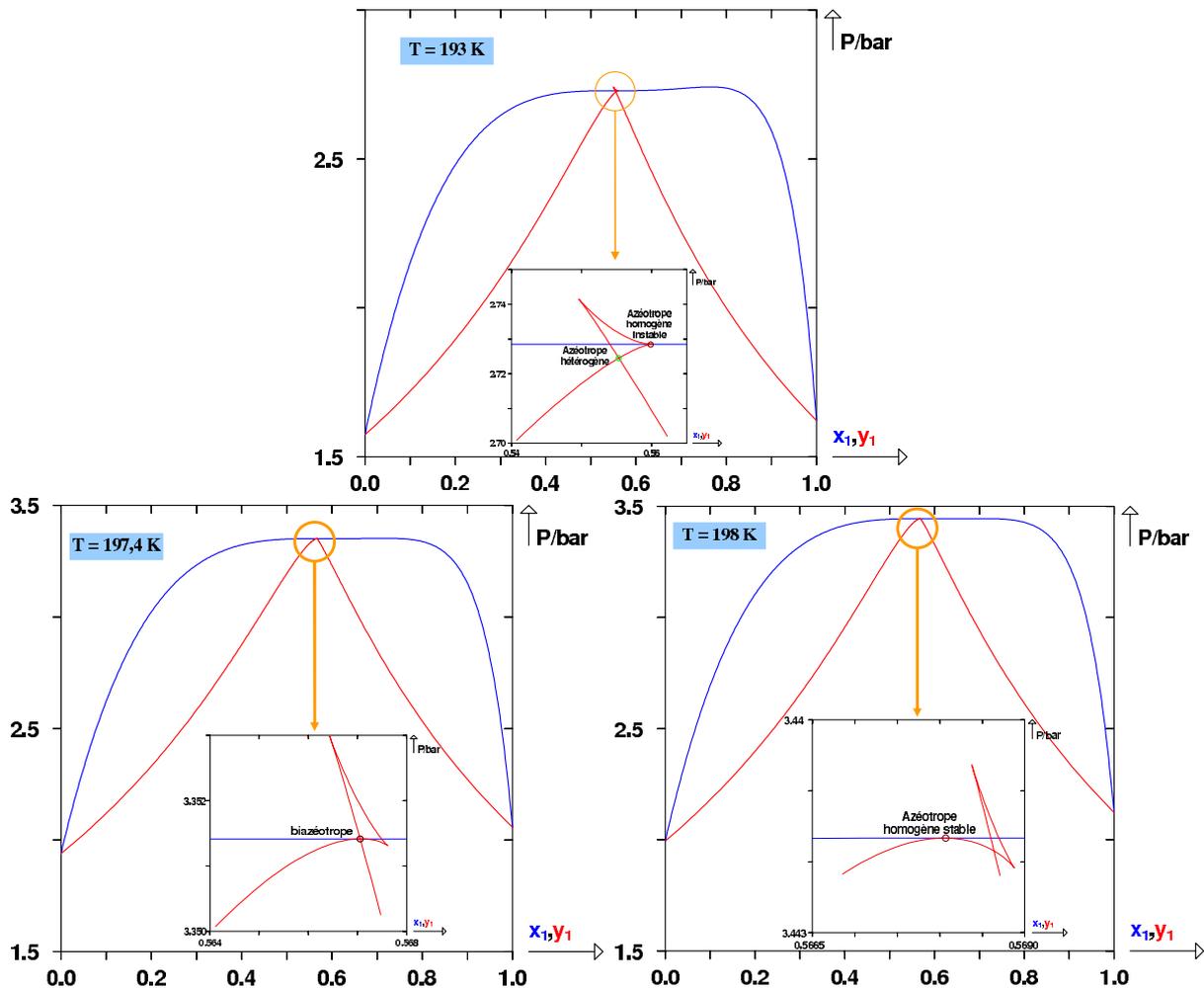


FIGURE III.24 – Diagrammes isothermes (sans tester la stabilité) du système $CO_2(1)/\text{éthane}(2)$ à $T = 193\text{ K} < T_{Az'}$, à $T = 197,4\text{ K} = T_{Az'}$, à $T = 198\text{ K} > T_{Az'}$.

les états métastables et non stables). A la température $T_{Az'} = 197,4\text{ K}$, azéotropes homogène et hétérogène sont exactement confondus. L'azéotrope marque à présent la transition entre les états stables et métastables. Pour une température légèrement supérieure, l'azéotrope se situe sur des parties stables des courbes de bulle et de rosée.

III.4.8 Calcul des enveloppes de phases à composition constante

Les enveloppes de phases sont le lieu des points de bulle et de rosée d'un système à composition \mathbf{z} donnée. On se fixe donc initialement la composition $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ de la phase liquide, ou la composition $\mathbf{y} = \mathbf{z}$ de la phase vapeur. L'une des deux compositions étant fixée, la seconde est obtenue par application de la relation : $K_i = y_i/x_i$, $i \in \{1; 2\}$, où K_i est la constante de partage. Dans le cas d'un système binaire, les quatre inconnues du problème sont : les logarithmes des coefficients de partage $\ln K_1$ et $\ln K_2$, le logarithme de la température $\ln T$ et le logarithme de la pression $\ln P$. Les enveloppes de phases décrivent des solutions de variance 1, donc il est nécessaire de se fixer une variable parmi les quatre inconnues. Pour ce faire, à l'instar du calcul des points critiques, on utilise une équation de spécification : $X_S - S = 0$ où X_S est l'une des quatre variables précédemment mentionnées, et S la valeur qui lui est attribuée. Toujours comme pour le calcul des points critiques, le choix de la variable à spécifier se fait à l'aide d'une étude de sensibilité.

Les quatre équations à résoudre s'écrivent finalement :

$$\begin{cases} \ln K_1 - \ln \varphi_{1,L} + \ln \varphi_{1,G} = 0 \\ \ln K_2 - \ln \varphi_{2,L} + \ln \varphi_{2,G} = 0 \\ \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - x_i) = 0 \\ X_S - S = 0 \end{cases} \quad (\text{III.99})$$

Pour résoudre ce système, on utilise une méthode de NEWTON-RAPHSON correctement initialisée (à partir d'un algorithme de pression de bulle par exemple).

III.4.9 Conclusion

Toutes les procédures que nous venons de présenter ont été implémentées dans un programme fortran permettant de construire les diagrammes de phases globaux des systèmes binaires. Pour y parvenir, un programme principal gérant l'articulation entre les différents sous-programmes calculant chaque élément du diagramme a été réalisé. Les règles de construction utilisées sont calquées sur l'observation des comportements de ces diagrammes décrits au chapitre I.

Les principes généraux sont les suivants :

- On commence par construire la ligne des points critiques attachée au point critique du corps pur 2 (c'est-à-dire le plus lourd). Plusieurs cas sont alors envisageables :
 - si cette ligne est attachée au point critique du corps pur le plus léger, on a affaire à un type I ou II.
 - si cette ligne part vers des pressions infinies, il s'agit d'un type III.
 - si une transition stable/non stable est observée, alors le diagramme est de type IV ou V.
- Dans le cas où le diagramme est de type I ou II, on cherche l'existence d'une ligne de points critiques liquide-liquide sous haute pression. Si elle existe, le diagramme est de type II ; sinon, il est de type I.
- Si le diagramme est de type III, on cherche le lieu des points critiques connecté au point critique du corps pur 1.
- Si une transition stable/non stable est observée, alors on recherche un point critique terminal inférieur et on construit la ligne triphasique attachée à ce point critique terminal. Celle-ci se termine sur un point critique supérieur auquel est connectée une ligne critique reliée au corps pur 1.
- Dans le cas de diagrammes de type IV ou V, on recherche l'existence d'une ligne de points critiques liquide-liquide. Si elle existe, le diagramme est de type IV ; sinon, il est de type V.
- Enfin, quel que soit le type de diagramme, on cherche l'existence d'une ligne azéotrope.

III.5 Annexes

III.5.1 Résolution d'une équation d'état cubique

Résoudre une équation d'état cubique de l'ensemble principal, c'est déterminer, en se fixant la température, la pression et la composition, les volumes molaires (ou les facteurs de compressibilité) solutions de l'équation d'état.

Les équations d'état cubiques peuvent être résolues de deux manières distinctes :

- par une résolution analytique (utilisation de la méthode générale de CARDAN de résolution d'une équation polynomiale de degré trois),
- numériquement, à partir de la méthode de NEWTON par exemple, ou par dichotomie.

Par la suite, on illustrera la résolution d'une équation d'état dans le cas du corps pur. Le cas des mélanges de composition donnée est exactement similaire à celui des corps purs.

Les isothermes calculées par une équation d'état cubique possèdent trois formes particulières suivant que $T < T_c$, $T = T_c$ et $T > T_c$ (voir figure III.25).

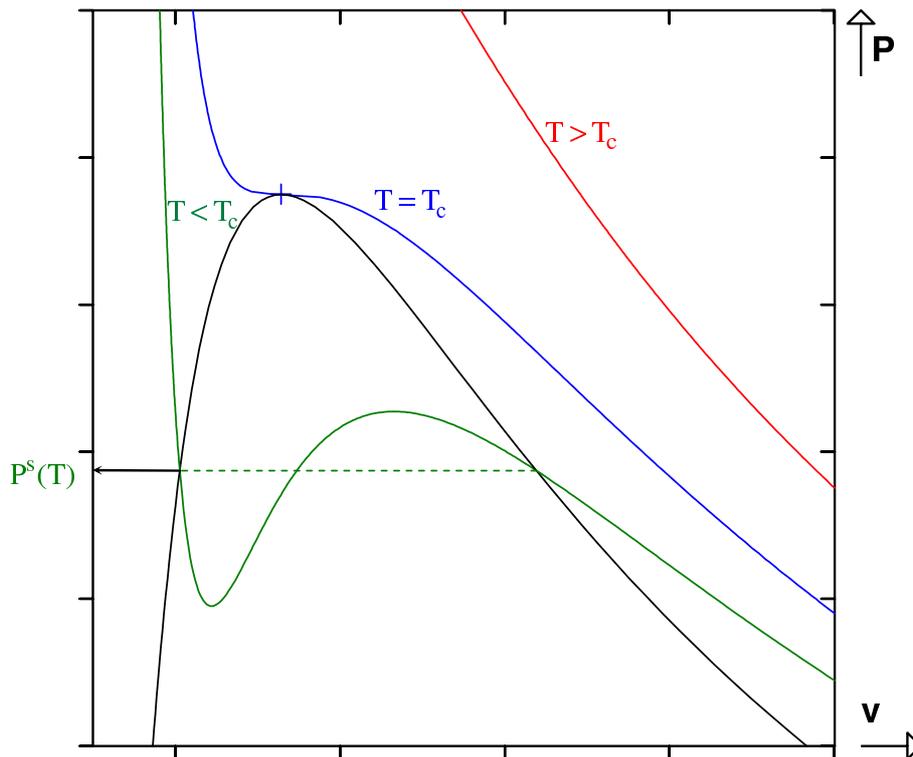


FIGURE III.25 – Allures des isothermes subcritique, critique et supercritique à partir d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal.

Si $T < T_c$, l'équation peut posséder une, deux ou trois solutions distinctes. Lorsque $T = T_c$ et $T > T_c$, l'équation d'état ne possède qu'une racine. Le paragraphe qui suit expose la résolution d'une équation d'état par la méthode analytique de CARDAN. Afin d'illustrer les situations où l'équation d'état possède une, deux ou trois racines, on se place dans le cas d'une isotherme subcritique. Par la suite, on appelle P_{max} , la pression du maximum local et P_{min} , la pression du minimum local sur l'isotherme subcritique.

La méthode de CARDAN : une méthode de résolution analytique d'une équation d'état cubique

L'équation d'état cubique se présente sous la forme générale suivante (polynôme monique dont les coefficients sont des fonctions de la température T du mélange et de sa pression P) :

$$v^3 + b_0 \cdot v^2 + c_0 \cdot v + d_0 = 0 \quad (\text{III.100})$$

Effectuons le changement de variable suivant :

$$v' = v + \frac{b_0}{3} \quad (\text{III.101})$$

Cette équation s'écrit alors :

$$v'^3 + p \cdot v' + q = 0 \quad (\text{III.102})$$

avec :

$$\begin{cases} p = \frac{1}{3} \times (3c_0 - b_0^2) \\ q = \frac{1}{27} \times (27d_0 - 9b_0c_0 + 2b_0^3) \end{cases} \quad (\text{III.103})$$

On appelle *discriminant* de l'équation polynomiale de degré 3 la quantité :

$$r = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 \quad (\text{III.104})$$

■ **Trois cas se distinguent :**

- Si $r > 0$: L'équation admet alors une unique racine réelle :
 - Si $q > 0$: cette racine réelle unique v_{liq} correspond à la phase liquide (voir figure III.26).

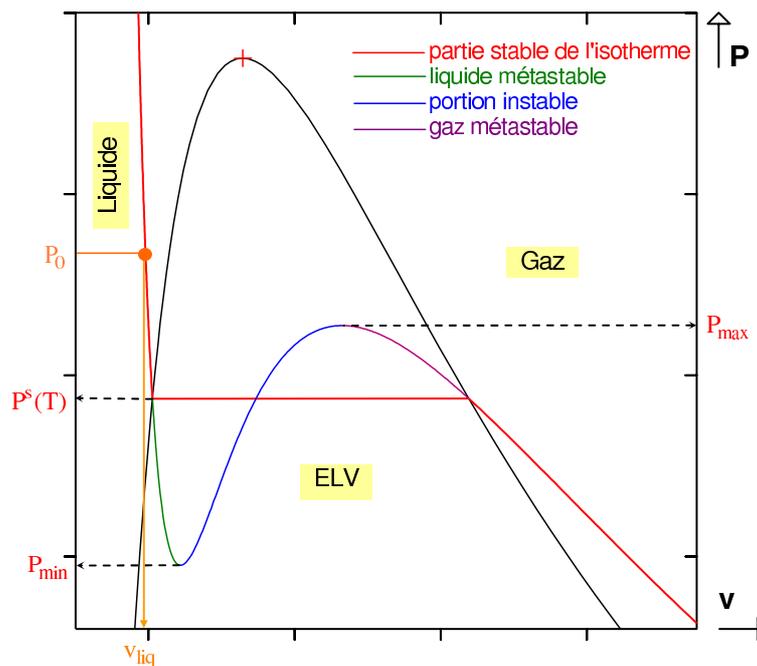


FIGURE III.26 – Solution de l'équation $P(v, T_0) = P_0$: cas de la racine réelle unique (liquide)

Ce cas se produit lorsque l'équation d'état est résolue à une pression $P_0 > P_{max}$. La solution analytique de cette équation est :

$$v_{liq} = \left(-\frac{q}{2} + \sqrt{r}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\frac{q}{2} - \sqrt{r}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{b_0}{3} \quad (\text{III.105})$$

- Si $q < 0$: cette racine réelle unique v_{gaz} correspond à la phase vapeur comme l'illustre la figure III.27.

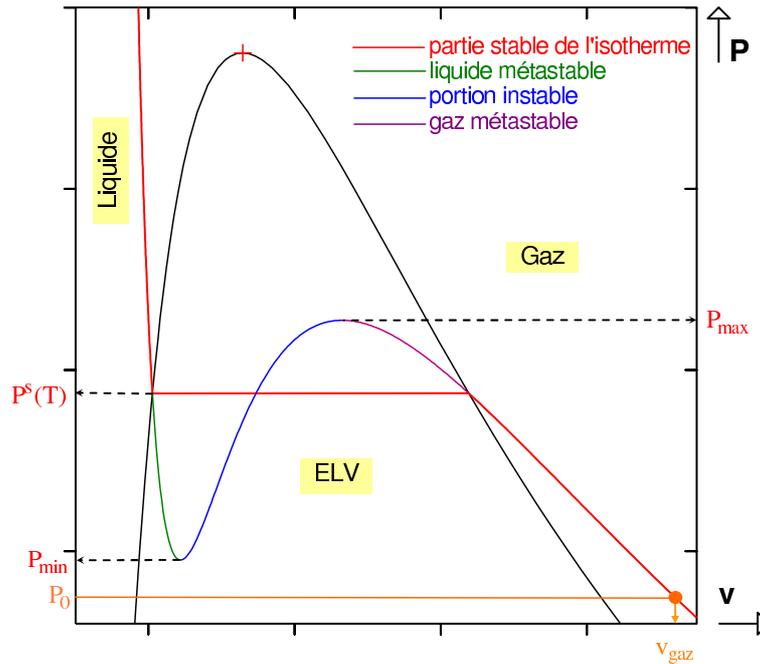


FIGURE III.27 – Solution de l'équation $P(v, T_0) = P_0$: cas de la racine réelle unique (vapeur)

Dans ce cas, l'équation (III.100) a été résolue pour une valeur de la pression $P_0 < P_{min}$. La solution analytique de cette équation est :

$$v_{gaz} = \left(-\frac{q}{2} + \sqrt{r}\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\frac{q}{2} - \sqrt{r}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{b_0}{3} \quad (\text{III.106})$$

- Si $r = 0$:

Ce cas est illustré par la figure III.28 :

Il se produit lorsque l'équation d'état est résolue à la pression P_0 égale à P_{max} ou à P_{min} . Si $P_0 = P_{min}$, la racine simple est une racine gaz v_{gaz} et la racine double est une racine liquide notée v_{liq}^* . Si $P_0 = P_{max}$, la racine simple est une racine liquide v_{liq} et la racine double est une racine gaz notée v_{gaz}^* .

Dans ce cas, seule la racine réelle simple possède une réalité physique.

La racine simple a pour expression :

$$v = +2 \times \left(-\frac{q}{2}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{b_0}{3} \quad (\text{III.107})$$

tandis que pour la racine double :

$$v^* = -2 \times \left(-\frac{q}{2}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{b_0}{3} \quad (\text{III.108})$$

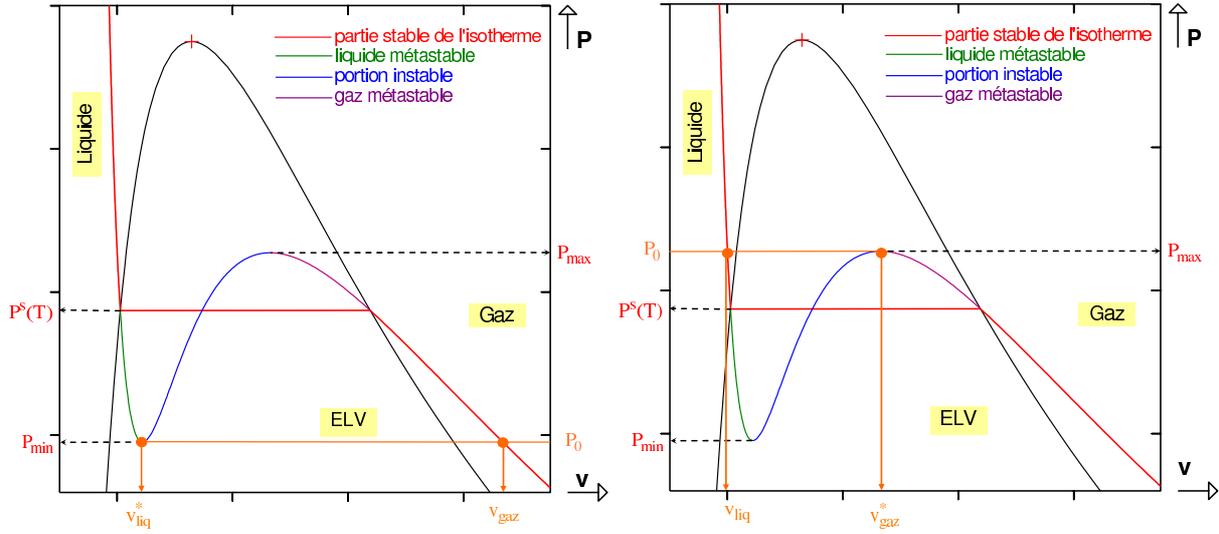


FIGURE III.28 – Solution de l'équation $P(v, T_0) = P_0$: cas des racines simple et double

- Si $r < 0$:
L'équation admet trois racines.
Cette situation est illustrée par la figure III.29 :

Cette fois-ci, l'équation (III.100) a été résolue pour une valeur de la pression $P_0 \in]P_{min}; P_{max}[$.
On pose :

$$\cos \theta = \frac{-q / 2}{\sqrt{-\frac{p^3}{27}}} \quad (III.109)$$

Les trois racines s'écrivent alors :

$$v_k = -\frac{b_0}{3} + 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \times \cos\left(\frac{\theta + 2k\pi}{3}\right) \quad k \in \{1; 2; 3\} \quad (III.110)$$

La racine liquide est toujours la plus petite des trois, la racine gaz est toujours la plus grande des trois. La racine intermédiaire est une racine instable (notée $v_{instable}$) qu'il convient de ne jamais considérer. On note $P^s(T_0)$ la valeur de la pression de vapeur saturante du corps pur à T_0 . Trois cas sont à distinguer suivant la valeur de P_0 :

- Si $P_0 > P^s(T_0)$, il existe une seule racine physiquement acceptable (i.e. stable) : la racine liquide. Les deux autres correspondent à des états non stables.
- Si $P_0 < P^s(T_0)$, il existe une seule racine stable : la racine gaz. Les deux autres correspondent à des états non stables.
- Si $P_0 = P^s(T_0)$, il existe deux racines stables : les racines liquide et gaz.

Critique de la méthode de CARDAN

La méthode de CARDAN pose des problèmes numériques dans certains cas. En effet, lorsque le discriminant r de l'équation cubique [défini par l'équation (III.104)] tend vers zéro, la précision de la méthode se dégrade.

Ceci se produit lorsque les termes $\left(\frac{p}{3}\right)^3$ et $\left(\frac{q}{2}\right)^2$ sont opposés et presque égaux en valeur absolue. Leur ordre de grandeur devient très grand devant celui de r induisant une perte de précision sur

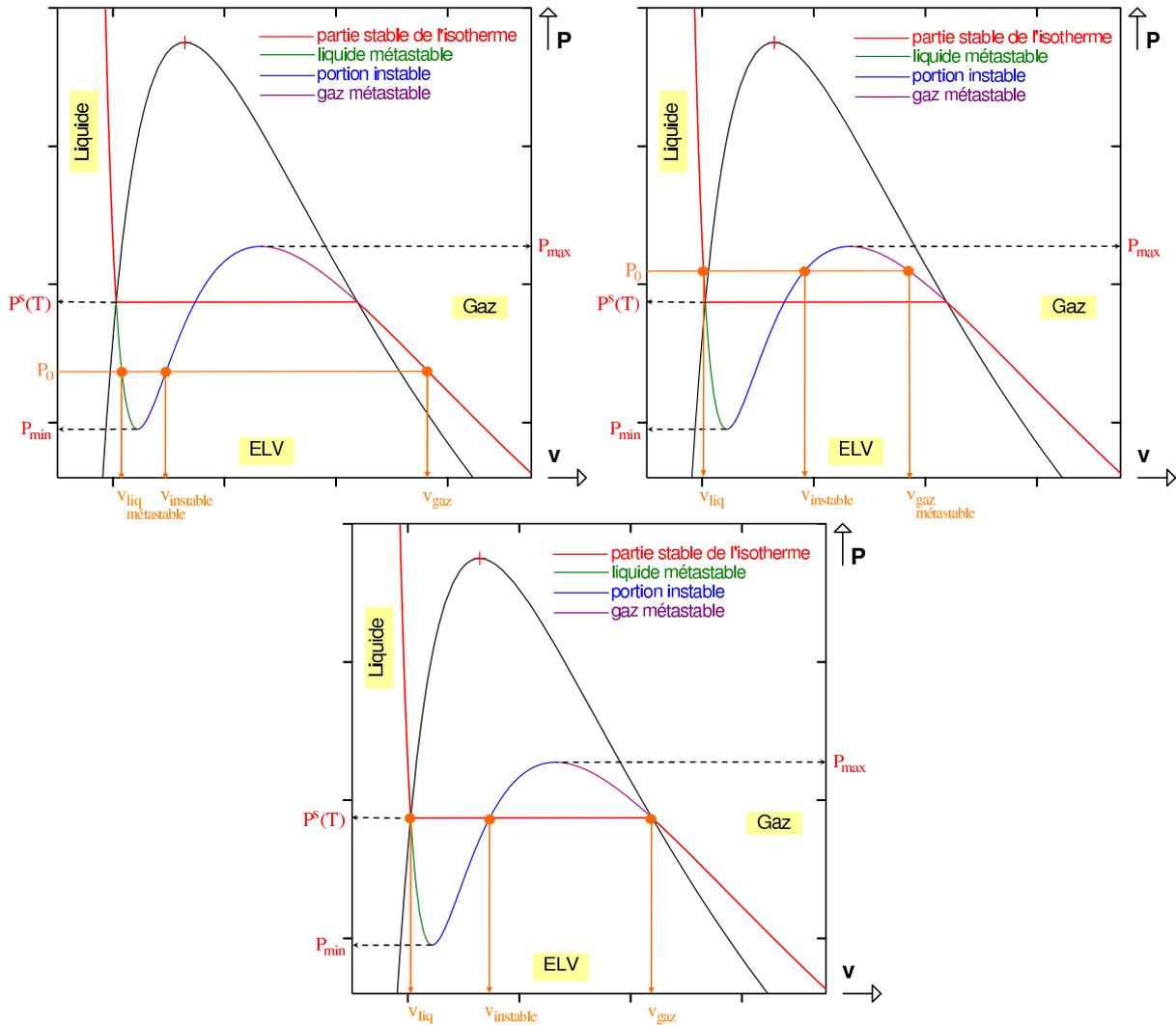


FIGURE III.29 – Solution de l'équation $P(v, T_0) = P_0$: cas des trois racines distinctes

le calcul de cette quantité.

La résolution analytique pose donc des problèmes numériques. Elle peut être cependant utilisée pour fournir une bonne approximation des valeurs des racines de l'équation. Pour affiner ces valeurs, on utilise généralement une méthode numérique de NEWTON.

Résolution numérique d'une équation d'état cubique par la méthode de NEWTON

L'équation d'état cubique que l'on cherche à résoudre s'écrit sous la forme générale :

$$P(T, v) = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{(v - b \cdot r_1)(v - b \cdot r_2)}$$

Les volumes molaires obtenus par résolution de l'équation d'état appartiennent au domaine $v \in]b ; +\infty[$. Il est commode de remplacer le volume molaire v par le covolume $\eta = b/v$ afin de borner le domaine de recherche des solutions $\eta \in]0 ; 1[$.

Avec la variable η , l'équation d'état s'écrit :

$$P(T,\eta) = \frac{R \cdot T \cdot \eta}{1 - \eta} - \frac{a\eta^2}{b^2 \cdot (1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)} \quad (\text{III.111})$$

La formule itérative de NEWTON pour résoudre l'équation : $P(T,\eta) - P_0 = 0$ à T fixée, s'écrit à la $k^{\text{ième}}$ itération :

$$\eta^{[k+1]} = \eta^{[k]} + \frac{P_0 - P^{[k]}}{\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)_T} \quad (\text{III.112})$$

avec :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)_T = \frac{R \cdot T}{(1 - \eta)^2} - \frac{a}{b^2} \cdot \frac{\eta \cdot [2 - (r_1 + r_2) \cdot \eta]}{[(1 - \eta \cdot r_1)(1 - \eta \cdot r_2)]^2} \quad (\text{III.113})$$

On considère que la convergence est atteinte lorsque la variation de η entre deux itérations et l'écart relatif entre P_0 et $P^{[k]}$ sont inférieurs à un seuil donné (10^{-14} par exemple).

Pour mettre en œuvre cette résolution, on utilise l'algorithme suivant :

- Une densité liquide η_{liq} est prise égale à 0,999 (ou à la valeur calculée par la méthode analytique de CARDAN). Si la pression $P(T,\eta_{liq})$ calculée est inférieure à la pression P_0 , alors η_{liq} est recalculée par la formule :

$$\eta_{liq} = \frac{1}{2}(\eta_{liq} + 1)$$

jusqu'à ce qu'on ait : $P(T,\eta_{liq}) > P_0$.

- La racine côté liquide est recherchée par la méthode de NEWTON. Si η_{liq} devient une fois inférieure à la densité critique η_c , elle est ramenée à η_c . Si η_{liq} devient une seconde fois inférieure à η_c , on conclut que la racine liquide n'existe pas.
- Une densité gaz η_{gaz} est prise égale à 0,001 (ou à la valeur calculée par la méthode analytique de CARDAN). Si la pression $P(T,\eta_{gaz})$ calculée est supérieure à la pression P_0 , alors η_{gaz} est recalculée par la formule :

$$\eta_{gaz} = \frac{\eta_{gaz}}{2}$$

jusqu'à ce qu'on ait : $P(T,\eta_{gaz}) < P_0$.

- La racine côté gaz est recherchée par la méthode de NEWTON. Si η_{gaz} devient une fois supérieure à la densité critique η_c , elle est ramenée à η_c . Si η_{gaz} devient une seconde fois supérieure à η_c , on conclut que la racine gaz n'existe pas.

III.5.2 Critère du plan tangent à T et P modifié par MICHELSEN. Recherche des points stationnaires de la distance au plan tangent

Lorsque l'on étudie à T et P fixées, la stabilité d'une phase de composition \mathbf{z} donnée à l'aide du critère du plan tangent, le problème est équivalent à rechercher le minimum global de la distance au plan tangent $\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x})$ [telle que définie par l'équation (III.41)]. Cette minimisation s'effectue sous contrainte puisque la composition \mathbf{x} de la phase associée au minimum global doit satisfaire : $\sum_{i=1}^{n_c} x_i = 1$.

Présentation du critère :

En 1982, M.L. MICHELSEN [1] propose un critère du plan tangent modifié dont la recherche du minimum n'est plus contrainte par une relation de sommation, ce qui simplifie le problème d'optimisation. La distance au plan tangent a pour expression :

$$\delta(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\ln(x_i \cdot \varphi_i(T, P, \mathbf{x})) - \ln(z_i \cdot \varphi_i(T, P, \mathbf{z}))]$$

On note par la suite :

$$\varphi_i = \varphi_i(T, P, \mathbf{x}) \quad \text{et} \quad \varphi_i^0 = \varphi_i(T, P, \mathbf{z})$$

Les points stationnaires de la fonction δ vérifient :

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial x_i} \right)_{T, P} = 0 \quad \implies \quad \ln(x_i \cdot \varphi_i) - \ln(z_i \cdot \varphi_i^0) = k \quad (\text{III.114})$$

où k est une constante.

Remarque :

Pour prouver cette implication, il faut effectuer la recherche des points stationnaires de la fonction δ soumise à la contrainte $\sum_{i=1}^{n_c} x_i = 1$.

On introduit le lagrangien : $\mathcal{L} = \delta - \lambda \cdot (\sum_{i=1}^{n_c} x_i - 1)$, avec λ , le coefficient multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte, et on écrit que les points stationnaires vérifient :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0$$

La première condition amène :

$$\ln(x_i \cdot \varphi_i) - \ln(z_i \cdot \varphi_i^0) = \lambda - 1 = \text{constante}$$

Donc les points stationnaires vérifient :

$$\ln x_i + \ln \varphi_i - \underbrace{\ln(z_i \cdot \varphi_i^0)}_{d_i} = k \quad (\text{III.115})$$

où d_i est une quantité qui ne dépend pas de \mathbf{x} . On notera qu'au niveau des points stationnaires, la fonction δ vaut : $\delta^* = k$.

La recherche des points stationnaires passe donc par la résolution de l'équation :

$$\ln x_i + \ln \varphi_i - d_i = k \quad (\text{III.116})$$

En introduisant les variables $W_i = x_i \cdot e^{-k}$, le critère se réécrit :

$$\ln W_i + \ln \varphi_i - d_i = 0 \quad (\text{III.117})$$

On notera que : $x_i = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^{n_c} W_i}$, ce que implique que les quantités W_i peuvent être considérées

comme des pseudo-quantités de matière du constituant i .

MICHELSSEN a alors proposé un nouveau critère du plan tangent, noté δ_m dont les points stationnaires vérifient l'équation (III.117) sans contrainte sur les quantités W_i (mis à part $W_i > 0$). Ce critère s'écrit :

$$\delta_m(T, P, \mathbf{z}, \mathbf{W}) = 1 + \sum_{i=1}^{n_c} W_i \cdot (\ln W_i + \ln \varphi_i - d_i - 1) \quad (\text{III.118})$$

Au niveau des points stationnaires, la fonction δ_m vaut :

$$\delta_m^* = 1 + \sum_{i=1}^{n_c} W_i \cdot \underbrace{(\ln W_i + \ln \varphi_i - d_i - 1)}_0 = 1 - \sum_{i=1}^{n_c} W_i = 1 - e^{-k} \quad (\text{III.119})$$

k étant la valeur de la fonction δ évaluée en un point stationnaire, $\delta_m^* = 1 - e^{-k}$ a même signe que k .

La recherche des points stationnaires en utilisant l'un ou l'autre des critères est donc équivalente.

Procédure de minimisation :

► Utilisation du critère modifié de MICHELSSEN :

Un processus itératif de recherche des points stationnaires de la fonction δ_m peut être déduit de l'équation (III.117) :

$$W_i^{[k+1]} = \exp \left[d_i - \ln \varphi_i \left(W_i^{[k]} \right) \right] \quad (\text{III.120})$$

Pour cela, on utilise l'algorithme suivant :

1. Itération $k = 0$.
Calcul de d_i ($d_i = \ln z_i + \ln \varphi_i^0$) pour chaque constituant i .
2. Initialisation des variables $W_i^{[0]}$ (la meilleure possible).
3. Calcul des compositions $x_i^{[0]}$ correspondantes : $x_i^{[0]} = W_i^{[0]} / \sum_i W_i^{[0]}$.
4. On se fixe un seuil de convergence ϵ .

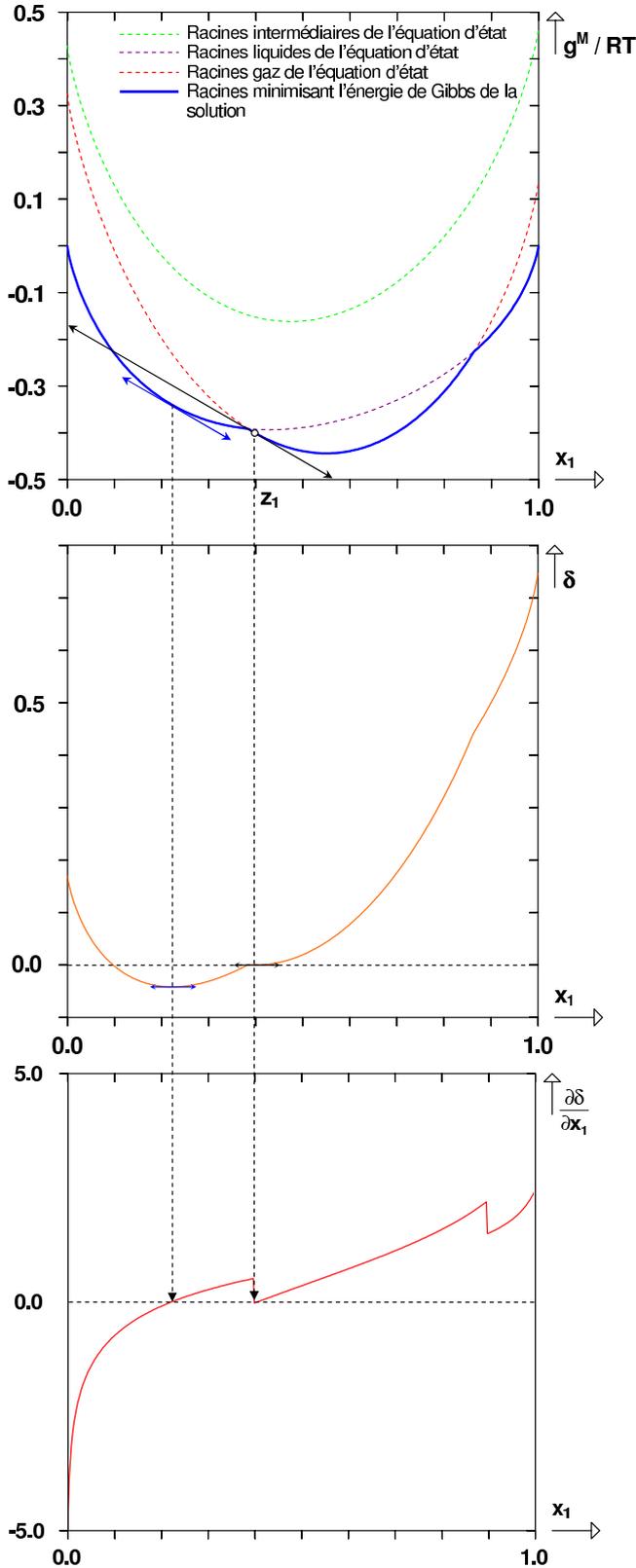
Faire tant que : $\sum_{i=1}^{n_c} |x_i^{[k]} - x_i^{[k-1]}| > \epsilon$ où $k = 0$:

- Calcul de $\varphi_i(T, P, \mathbf{x}^{[k]})$,
- Calcul de $W_i^{[k+1]}$: $W_i^{[k+1]} = \exp \left[d_i - \ln \varphi_i \left(W_i^{[k]} \right) \right]$,
- Recalcul des variables x_i : $x_i^{[k+1]} = W_i^{[k+1]} / \sum_i W_i^{[k+1]}$,
- $k = k + 1$.

Fin de faire

Cette recherche itérative des points stationnaires est susceptible de diverger dans quelques rares cas [6]. De plus, dans certains domaines (au voisinage des points critiques par exemple), cette recherche est susceptible d'être extrêmement lente. Il faut alors envisager une autre méthode.

► Utilisation du critère classique :



Lorsque la première méthode ne fonctionne pas (divergence ou nombre d'itérations très grand), on peut utiliser une recherche des points stationnaires par dichotomie qui fonctionne généralement très bien. Pour cela, on choisit 50 compositions équitablement réparties sur la gamme de composition et on évalue en chacun de ces points, la valeur de la pente de la tangente à la courbe δ vs. x_1 . On recherche alors par dichotomie la composition des points stationnaires (pour lesquels la pente de la tangente est nulle). Sur le graphe ci-contre, on représente la distance au plan tangent δ associée au point de composition $x_1 = z_1$ dans le plan $(g^M / (RT) ; x_1)$ à température et pression fixées. On montre également la variation de la pente de la distance au plan tangent en fonction de la composition.

FIGURE III.30 – Points de tangentes parallèles sur la courbe $g^M / (RT)$ vs. x_1 et représentation de ces points sur les courbes δ vs. x_1 et $(\partial \delta / \partial x_1)_{T,P}$ vs. x_1 .

III.5.3 Expression du coefficient de fugacité obtenue à partir d'une équation d'état cubique de l'ensemble principal
► Cas du corps pur :

L'équation d'état cubique de l'ensemble principal est mise sous la forme :

$$P(T,v) = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{(v - b \cdot r_1)(v - b \cdot r_2)}$$

Lorsque r_1 et r_2 ne sont pas simultanément nuls, le coefficient de fugacité s'écrit :

$$\ln \varphi^*(T,v) = z - 1 - \ln \left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot (v - b) \right] + \frac{a}{R \cdot T \cdot b \cdot (r_1 - r_2)} \cdot \ln \left(\frac{v - b \cdot r_1}{v - b \cdot r_2} \right) \quad (\text{III.121})$$

avec z , le facteur de compressibilité molaire : $z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$.

► Cas d'un constituant i dans un mélange :

On utilise les règles de mélange suivantes :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{III.122})$$

Lorsque r_1 et r_2 ne sont pas simultanément nuls, le coefficient de fugacité du constituant i dans un mélange de n_c constituants est donnée par l'expression :

$$\ln \varphi_i(T,v,\mathbf{x}) = \frac{b_i}{b_m} \cdot (z-1) - \ln \left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot (v - b_m) \right] + \frac{a_m}{R \cdot T \cdot b_m \cdot (r_1 - r_2)} \cdot \left(\delta_i - \frac{b_i}{b_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{v - b_m \cdot r_1}{v - b_m \cdot r_2} \right) \quad (\text{III.123})$$

avec : $\delta_i = 2 \frac{\sqrt{a_i}}{a_m} \sum_{j=1}^{n_c} x_j \cdot \sqrt{a_j} \cdot (1 - k_{ij})$.

Remarque : Cas où r_1 et r_2 sont simultanément nuls.

- Pour les mélanges :

Dans ce cas, l'expression de $\ln \varphi_i$ peut être déduite de l'équation (III.123) en prenant la limite de cette expression lorsque r_1 et r_2 tendent vers zéro.

On peut montrer que :

$$\lim_{\substack{r_1 \rightarrow 0 \\ r_2 \rightarrow 0}} \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{v - b_m \cdot r_1}{v - b_m \cdot r_2} \right) = -\frac{b_m}{v}$$

En effet, en posant $X = 1 - r_1 \cdot \eta$ et $Y = 1 - r_2 \cdot \eta$, on a :

$$\lim_{\substack{r_1 \rightarrow 0 \\ r_2 \rightarrow 0}} \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{v - b_m \cdot r_1}{v - b_m \cdot r_2} \right) = -\frac{b_m}{v} \lim_{\substack{X \rightarrow 1 \\ Y \rightarrow 1}} \frac{\ln Y - \ln X}{Y - X} = -\frac{b_m}{v}$$

Par conséquent :

$$\ln \varphi_i(T,v,\mathbf{x}) = \frac{b_i}{b_m} \cdot (z - 1) - \ln \left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot (v - b_m) \right] - \frac{a_m}{R \cdot T \cdot v} \cdot \left(\delta_i - \frac{b_i}{b_m} \right) \quad (\text{III.124})$$

- Pour les corps purs :

$$\ln \varphi^*(T,v) = z - 1 - \ln \left[\frac{P}{R \cdot T} \cdot (v - b) \right] - \frac{a}{R \cdot T \cdot v} \quad (\text{III.125})$$

Bibliographie

- [1] M. L. MICHELSEN, The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid Phase Equilibria* 9 (1982) 1–19.
- [2] H. RACHFORD, J. RICE, Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon, *J. Pet. Technol.* 14 (1952) 19(1)–3(2).
- [3] A. GRAMAJO ANTONIO, Algorithmes pour le calcul des équilibres liquide-vapeur et l'ajustement des paramètres caractérisant les fractions lourdes des fluides pétroliers, Ph.D. thesis, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille, faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme, Marseille, France (1986).
- [4] R. HEIDEMANN, A. KHALIL, The calculation of critical points, *AIChE Journal* 26(5) (1980) 769–779.
- [5] M. L. MICHELSEN, Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region, *Fluid Phase Equilibria* 16 (1984) 57–76.
- [6] M. L. MICHELSEN, J. M. MOLLERUP, *Thermodynamics Models : Fundamentals and Computational Aspects*, GP-Tryk A/S, Denmark, 2004.
- [7] M. CISMONDI, M. L. MICHELSEN, Global phase equilibrium calculations : Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids* 39 (3) (2007) 287–295.

BIBLIOGRAPHIE

Extension du modèle PPR78 par ajout des groupes dioxyde de carbone, azote, sulfure d'hydrogène et sulfhydryle

IV.1 Préambule

L'un des principaux objectifs de cette thèse a consisté à étendre le modèle PPR78 aux constituants présents dans les fluides pétroliers qui ne sont pas des hydrocarbures (i.e. qui ne sont pas constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène).

Pour ce faire, les groupes suivants ont été ajoutés :

- **Groupe 12** : Dioxyde de carbone (CO_2),
- **Groupe 13** : Diazote (N_2),
- Composés soufrés :
 - **Groupe 14** : sulfure d'hydrogène (H_2S),
 - **Groupe 15** : groupe sulfhydryle (SH , rencontré dans les mercaptans de formule générale $R - SH$ où R est un groupement alkyle).

Ce chapitre a pour but de présenter la méthodologie utilisée pour déterminer les paramètres d'interactions ($A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$) entre :

- le groupe 12 et les groupes 1 à 11,
- le groupe 13 et les groupes 1 à 12,
- le groupe 14 et les groupes 1 à 13,
- le groupe 15 et les groupes 1 à 14,

ainsi que les résultats obtenus pour chacun de ces groupes.

N.B. : On rappelle que pour mettre en œuvre la méthode PPR78, il est nécessaire de disposer :

1. de la température critique $T_{c,i}$, de la pression critique $P_{c,i}$, ainsi que du facteur acentrique ω_i de chaque constituant i pur,
2. des paramètres d'interactions entre groupes des groupes présents dans le mélange.

IV.2 Détermination pratique des paramètres d'interactions entre groupes

A l'heure actuelle, le modèle PPR78 définit $N_g = 15$ groupes. Le nombre p de paramètres d'interactions A_{kl} entre groupes correspondant à ces quinze groupes, sachant que $A_{kl} = A_{lk}$ et que $A_{kk} = 0$ est alors :

$$p = \frac{N_g^2 - N_g}{2} = 105 \quad (\text{IV.1})$$

De même, les paramètres B_{kl} sont également au nombre de 105.

Au total, 210 paramètres d'interactions associés à 15 groupes sont aujourd'hui disponibles dans le modèle PPR78.

Le calcul pratique des paramètres d'interactions entre groupes A_{kl} et B_{kl} s'effectue en ajustant ces paramètres de manière à restituer *au mieux* des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur, d'équilibre liquide-liquide, mais également des données critiques et éventuellement azéotropiques de systèmes binaires.

Plus concrètement, cette détermination s'effectue en suivant les étapes ci-dessous :

- Constitution d'une banque de données physico-chimiques (T_c , P_c et ω) des corps purs,
- Constitution d'une banque de données d'équilibres entre phases fluides des systèmes binaires,
- Mise en œuvre d'une méthode d'optimisation des paramètres A_{kl} et B_{kl} :

On cherche alors, en jouant sur la valeur des paramètres A_{kl} et B_{kl} , à minimiser une fonction qui, lorsqu'elle atteint son minimum permet de restituer le plus fidèlement possible les données expérimentales d'équilibres entre phases des systèmes binaires.

Ces trois points sont développés dans les paragraphes qui suivent.

IV.2.1 Constitution d'une banque de données des corps purs

Pour que la méthode de contribution de groupes soit la plus fiable possible, il est évidemment impératif que les données relatives aux corps purs (T_c , P_c et ω) soient très précises.

Les valeurs des températures critiques, pressions critiques et facteurs acentriques des corps purs sont essentiellement issues du livre *The properties of gases and liquids* 5^{ème} édition [1] ou éventuellement 4^{ème} édition [2]. Cependant, lorsqu'une molécule n'apparaît pas dans ce livre ou lorsque certaines données en sont absentes, c'est la banque DIPPR¹ qui est alors utilisée. Par souci de cohérence, les trois données du triplet $\{T_c, P_c, \omega\}$ proviennent toujours de la même source, c'est-à-dire soit de [1], soit de [2], soit de la banque DIPPR.

Les valeurs de T_c , P_c et ω utilisées pour les 91 constituants de la banque de données corps pur du modèle PPR78 sont indiquées dans le tableau IV.1 ci-après. Les formules développées de certaines molécules sont données en annexe (voir paragraphe IV.5.2).

1. Design Institute for Physical Properties.

IV.2. DÉTERMINATION PRATIQUE DES PARAMÈTRES D'INTERACTIONS ENTRE GROUPES

	Nom	Abréviation	T_c/K	P_c/bar	ω	Référence
1	Méthane	1	190,56	45,99	0,0110	[1]
2	Ethane	2	305,32	48,72	0,0990	[1]
3	Propane	3	369,83	42,48	0,1520	[1]
4	<i>n</i> -butane	4	425,12	37,96	0,2000	[1]
5	<i>n</i> -pentane	5	469,70	33,70	0,2520	[1]
6	<i>n</i> -hexane	6	507,60	30,25	0,3000	[1]
7	<i>n</i> -heptane	7	540,20	27,40	0,3500	[1]
8	<i>n</i> -octane	8	568,70	24,90	0,3990	[1]
9	<i>n</i> -nonane	9	594,60	22,90	0,4450	[1]
10	<i>n</i> -décane	10	617,70	21,10	0,4900	[1]
11	<i>n</i> -undécane	11	639,00	19,80	0,5370	[1]
12	<i>n</i> -dodécane	12	658,00	18,20	0,5760	[1]
13	<i>n</i> -tridécane	13	675,00	16,80	0,6180	[1]
14	<i>n</i> -tétradécane	14	693,00	15,70	0,6440	[1]
15	<i>n</i> -pentadécane	15	708,00	14,80	0,6850	[1]
16	<i>n</i> -hexadécane	16	723,00	14,00	0,7180	[1]
17	<i>n</i> -heptadécane	17	736,00	13,40	0,7530	[1]
18	<i>n</i> -octadécane	18	747,00	12,90	0,8000	[1]
19	<i>n</i> -nonadécane	19	755,00	11,60	0,8450	[1]
20	<i>n</i> -eicosane	20	768,00	10,70	0,8650	[1]
21	2,3-diméthylbutane	23m4	499,90	31,30	0,2480	[1]
22	2,4-diméthylpentane	24m5	519,70	27,40	0,3040	[1]
23	2-méthylpropane (isobutane)	2m3	407,85	36,40	0,1860	[1]
24	2-méthylbutane	2m4	460,39	33,81	0,2290	[1]
25	2-méthylpentane	2m5	497,50	30,10	0,2780	[1]
26	2-méthylheptane	2m7	559,60	24,80	0,3780	[1]
27	2-méthylpentane	22m4	488,70	30,80	0,2330	[1]
28	2,5-diméthylhexane	25m6	550,00	24,90	0,3570	[1]
29	2,2-diméthylpropane (néopentane)	22m3	433,75	31,99	0,1970	[1]
30	2-méthylhexane	2m6	530,10	27,30	0,3310	[1]
31	2-méthylheptane	2m7	559,60	24,80	0,3780	[1]
32	2,2-diméthylbutane	22m4	488,70	30,80	0,2330	[1]
33	Naphthalène	BB	748,40	40,50	0,3190	[1]
34	3-méthylhexane	3m6	535,20	28,10	0,3230	[1]
35	2,3-diméthylpentane	23m5	537,30	29,10	0,2970	[1]
36	2,2,3-triméthylbutane	223m4	531,10	29,50	0,2500	[1]
37	2,2,4-triméthylpentane (isooctane)	224m5	543,90	25,70	0,3040	[1]
38	Cyclohexane	C6	553,50	40,73	0,2110	[1]
39	Benzène	B	562,05	48,95	0,2100	[1]
40	Cyclopropane	C3	398,25	55,75	0,1300	[1]
41	Cyclooctane	C8	647,20	35,70	0,2540	[1]
42	2,2,5-triméthylhexane	225m6	568,00	23,30	0,3570	[2]
43	Cyclopentane	C5	511,60	45,08	0,1960	[2]

Suite du tableau page suivante.

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

	Nom	Abréviation	T_c/K	P_c/bar	ω	Référence
44	Méthylbenzène (Toluène)	mB	591,75	41,08	0,2640	[1]
45	Propylbenzène	prB	638,35	32,00	0,3450	[1]
46	1,3,5-triméthylbenzène	135mB	637,30	31,27	0,3990	[1]
47	1,2,4-triméthylbenzène	124mB	649,10	32,32	0,3770	[1]
48	1,2-diméthylbenzène (o-xylène)	12mB	630,30	37,32	0,3120	[1]
49	éthylbenzène	eB	617,15	36,09	0,3040	[1]
50	1,3-diméthylbenzène (m-xylène)	13mB	617,00	35,41	0,3270	[1]
51	1,4-diméthylbenzène (p-xylène)	14mB	616,20	35,11	0,3220	[1]
52	Butylbenzène	buB	660,50	28,90	0,3930	[1]
53	Isopropylbenzène (cumène)	iprB	631,00	32,09	0,3260	[1]
54	1,2,3-triméthylbenzène	123mB	664,50	34,54	0,3670	[1]
55	2,2-diméthylheptane	22m7	577,80	23,50	0,3830	[1]
56	Dioxyde de carbone	CO ₂	304,12	73,74	0,2250	[1]
57	Cycloheptane	C7	604,30	38,40	0,2420	[1]
58	4-méthylheptane	4m7	561,70	25,40	0,3710	[1]
59	2,2-diméthylpentane	22m5	520,40	27,70	0,2870	[1]
60	Méthylcyclohexane	mC6	572,19	34,71	0,2350	[1]
61	Ethylcyclohexane	eC6	609,00	30,00	0,2430	[2]
62	Propylcyclohexane	prC6	639,00	28,00	0,2580	[2]
63	Phénanthrène	Phe	869,00	28,70	0,4790	[1]
64	1-méthyl-naphthalène	1mBB	772,00	36,00	0,3630	[1]
65	2-méthyl-naphthalène	2mBB	761,00	35,40	0,3740	[1]
66	Méthylcyclopentane	mC5	532,79	37,84	0,2270	[1]
67	Tertiobutylbenzène	tbuB	660,00	29,60	0,2650	[2]
68	Diazote (ou azote)	N ₂	126,20	33,98	0,0370	[1]
69	2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane	Hm9	693,00	15,70	0,5480	[1]
70	3,4-diméthylhexane	34m6	568,80	26,90	0,3380	[1]
71	Cis-décaline	cCC6	703,60	32,00	0,2760	[1]
72	Trans-décaline	tCC6	687,00	32,00	0,3030	[1]
73	1,1'-biphényl	Bph	773,00	33,80	0,4040	[1]
74	Tétraline	tet	720,00	36,50	0,3330	[1]
75	Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	373,40	89,63	0,0900	[1]
76	Isopropylcyclohexane	iprC6	627,00	28,50	0,3295	DIPPR
77	Diphénylméthane	Dph	760,00	27,10	0,4810	[1]
78	Méthanethiol	1sh	469,95	72,30	0,1582	DIPPR
79	Ethanethiol	2sh	499,15	54,90	0,1878	DIPPR
80	Propane-1-thiol	3sh	536,60	46,30	0,2318	DIPPR
81	Butane-1-thiol	4sh	570,10	39,70	0,2714	DIPPR
82	Propane-2-thiol (Isopropylmercaptan)	iprsh	517,00	47,50	0,2138	DIPPR
83	Butane-2-thiol (Sec-butylmercaptan)	sbush	554,00	40,60	0,2506	DIPPR
84	2-méthylpropane-1-thiol (Isobutylmercaptan)	ibush	559,00	40,60	0,2528	DIPPR
85	2-méthylpropane-2-thiol (tertiobutylmercaptan)	tbush	530,00	40,60	0,1914	DIPPR

Suite du tableau page suivante.

IV.2. DÉTERMINATION PRATIQUE DES PARAMÈTRES D'INTERACTIONS ENTRE GROUPES

Nom		Abréviation	T_c/K	P_c/bar	ω	Référence
86	2,2-diméthylhexane	22m6	549,80	25,30	0,3390	[1]
87	3,3-diméthylhexane	33m6	562,00	26,50	0,3200	[1]
88	Trans-1,3-diméthylcyclopentane	t13mC5	553,00	34,00	0,2530	[1]
89	Cis-1,2-diméthylcyclopentane	c12mC5	565,15	34,45	0,2662	DIPPR
90	1,1-diméthylcyclopentane	11mC5	547,00	34,45	0,2723	DIPPR
91	Ethylcyclopentane	eC5	569,50	33,97	0,2700	[1]

TABLE IV.1: Liste des 91 constituants purs utilisés dans l'étude. Valeurs de leurs températures et pressions critiques, de leurs facteurs acentriques.

IV.2.2 Constitution d'une banque de données d'équilibre entre phases des mélanges binaires

La base de données expérimentales binaires, constituée pour développer PPR78, contient :

- des points de bulle (P, T, x_1) ,
- des points de rosée (P, T, y_1) ,
- des points critiques $(P_c, T_c, x_{c,1})$,
- des points azéotropiques $(P_{az}, T_{az}, x_{az,1})$.

Lorsque pour un système donné, des mesures expérimentales fournissent à une pression P et à une température T données, les compositions des deux phases liquide et vapeur en équilibre (x_1 et y_1), on considère alors qu'il y a deux points expérimentaux : un point de bulle (P, T, x_1) et un point de rosée (P, T, y_1) .

On notera que pour que des données expérimentales puissent être utilisées pour ajuster les paramètres d'interactions entre groupes, les température et pression ainsi que la composition de l'une des phases doivent au minimum être renseignées.

Pour constituer notre banque de données, le plus grand nombre possible de points expérimentaux fut considéré. On peut aujourd'hui affirmer que la quasi totalité des données de la littérature concernées par notre étude ont été prises en compte.

Quelques données ont parfois été écartées, souvent en raison d'une précision expérimentale insatisfaisante ou d'un manque de cohérence avec les autres données expérimentales disponibles. Il s'agissait en général de données expérimentales anciennes (typiquement antérieures à 1950).

Dans l'historique de l'établissement du modèle, une grande importance a toujours été accordée aux points critiques, leur bonne restitution étant un très bon indicateur de la fiabilité du modèle. Les points azéotropiques n'ont pas subi le même traitement. Pour calculer les paramètres d'interactions des groupes 1 à 14 (i.e. groupes des paraffines, naphthènes, aromatiques, CO_2 , N_2 et H_2S), les azéotropes ont été considérés comme n'importe quels points de bulle ou de rosée : ils n'étaient pas pris en compte spécifiquement dans la fonction objectif. Pour tous les systèmes binaires concernés, peu de données expérimentales sur les azéotropes étaient disponibles dans la littérature, comparativement aux données relatives aux points de bulle, de rosée et critiques. Cependant, pour l'ajustement des paramètres d'interaction avec le groupe sulfhydryle (dans les molécules de mercaptan), un grand nombre de données azéotropiques étaient disponibles et il

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

nous est alors apparu nécessaire de les prendre en compte spécifiquement dans la fonction objectif. C'est la raison pour laquelle notre base de données ne recense des azéotropes que pour les systèmes impliquant des mercaptans.

Finalement, la répartition des points expérimentaux suivant les familles de molécules est la suivante :

Mélanges binaires contenant :	Nombre de				
	binaires	points de bulle	points de rosée	points critiques	points azéotropiques ²
des PNA ³ uniquement	314	21139	15297	652	Non
du CO_2 mélangé à des PNA	53	8533	6646	261	Non
du N_2 mélangé à des PNA et du CO_2	36	4095	4328	91	Non
du H_2S mélangé à des PNA, du CO_2 et du N_2	32	2299	1561	63	Non
des mercaptans mélangés à des PNA, du CO_2 , du N_2 et du H_2S	76	731	320	0	Oui (58)
Total	511	36797	28152	1067	58

TABLE IV.2 – Répartition des points expérimentaux suivant les familles de molécules dans la banque de données d'équilibre ayant servi à mettre au point le modèle PPR78.

IV.2.3 Méthode d'ajustement des paramètres d'interactions entre groupes sur les données expérimentales

Pour ajuster les paramètres A_{kl} et B_{kl} sur les données de la littérature, on commence par quantifier les écarts entre les points de bulle, les points de rosée, les points critiques, les points azéotropiques expérimentaux et ceux calculés par le modèle PPR78.

■ Les points du bulle et de rosée calculés à partir de PPR78 sont estimés à partir d'un calcul de flash à la pression et la température expérimentales. Les compositions de bulle et de rosée obtenues par le calcul peuvent ensuite être comparées aux compositions de bulle et de rosée expérimentales.

■ Concernant les points azéotropiques et critiques, on se place à la température expérimentale et on calcule leurs pression et composition (si elles existent). Ces deux valeurs (pression et composition) sont ensuite comparées aux valeurs expérimentales.

Si à température donnée, il existe deux points critiques sur un même diagramme isotherme, on les différencie en point critique inférieur et point critique supérieur.

Une fois déterminés les écarts entre points expérimentaux et points calculés par PPR78, on les minimise en utilisant une méthode numérique d'optimisation. Les détails de la mise en œuvre de cette méthode sont expliqués par la suite.

2. points azéotropiques pris en compte spécifiquement dans la fonction objectif.

3. paraffines, naphthènes et aromatiques

► Notations :

On désigne par l'indice 1, le constituant le plus volatil du système binaire, et par 2, le constituant le plus lourd. On note par la suite :

- x_i^{exp} et x_i^{calc} , resp. les fractions molaires du constituant i de la phase liquide expérimentale et calculée,
- y_i^{exp} et y_i^{calc} , resp. les fractions molaires du constituant i de la phase vapeur expérimentale et calculée,
- $x_{c,i}^{\text{exp}}$ et $x_{c,i}^{\text{calc}}$, resp. les fractions molaires du constituant i critiques expérimentale et calculée,
- P_c^{exp} et P_c^{calc} , resp. les pressions critiques expérimentale et calculée,
- $x_{az,i}^{\text{exp}}$ et $x_{az,i}^{\text{calc}}$, resp. les fractions molaires du constituant i azéotropiques expérimentale et calculée,
- P_{az}^{exp} et P_{az}^{calc} , resp. les pressions azéotropiques expérimentale et calculée,
- n_{bulle} , $n_{\text{rosée}}$, n_{crit} et n_{az} désignent resp. le nombre de points expérimentaux de bulle, de rosée, critiques et azéotropiques.

► Procédure d'optimisation :

Pour quantifier les écarts entre les points expérimentaux et ceux calculés par le modèle PPR78, on introduit les grandeurs suivantes :

- **Ecart relatif global sur la composition de la phase liquide :**

On pose : $\Delta x = |x_1^{\text{exp}} - x_1^{\text{calc}}| = |x_2^{\text{exp}} - x_2^{\text{calc}}|$.

$$F_{\text{obj,bulle}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x}{x_1^{\text{exp}}} + \frac{\Delta x}{x_2^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.2})$$

- **Ecart relatif global sur la composition de la phase vapeur :**

On pose : $\Delta y = |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}| = |y_2^{\text{exp}} - y_2^{\text{calc}}|$.

$$F_{\text{obj,rosée}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta y}{y_1^{\text{exp}}} + \frac{\Delta y}{y_2^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.3})$$

- **Ecart relatif global sur la composition critique :**

On pose : $\Delta x_c = |x_{c,1}^{\text{exp}} - x_{c,1}^{\text{calc}}| = |x_{c,2}^{\text{exp}} - x_{c,2}^{\text{calc}}|$.

$$F_{\text{obj,comp crit}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x_c}{x_{c,1}^{\text{exp}}} + \frac{\Delta x_c}{x_{c,2}^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.4})$$

- **Ecart relatif global sur la pression critique :**

On pose : $\Delta P_c = |P_c^{\text{exp}} - P_c^{\text{calc}}|$.

$$F_{\text{obj,pres crit}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \left(\frac{\Delta P_c}{P_c^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.5})$$

- **Ecart relatif global sur la composition azéotropique :**

On pose : $\Delta x_{az} = |x_{az,1}^{\text{exp}} - x_{az,1}^{\text{calc}}| = |x_{az,2}^{\text{exp}} - x_{az,2}^{\text{calc}}|$.

$$F_{\text{obj,comp az}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{\text{az}}} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x_{az}}{x_{az,1}^{\text{exp}}} + \frac{\Delta x_{az}}{x_{az,2}^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.6})$$

– **Ecart relatif global sur la pression azéotropique :**

On pose : $\Delta P_{az} = |P_{az}^{\text{exp}} - P_{az}^{\text{calc}}|$.

$$F_{obj, \text{pres az}} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{az}} \left(\frac{\Delta P_{az}}{P_{az}^{\text{exp}}} \right)_i \quad (\text{IV.7})$$

On définit alors une fonction dite *fonction objectif*, F_{obj} , toujours positive, dont la valeur n'atteindrait zéro que si les points expérimentaux et calculés par PPR78 étaient exactement confondus :

$$F_{obj} = \frac{F_{obj, \text{bulle}} + F_{obj, \text{rosée}} + F_{obj, \text{comp crit}} + F_{obj, \text{pres crit}} + F_{obj, \text{comp az}} + F_{obj, \text{pres az}}}{n_{\text{bulle}} + n_{\text{rosée}} + 2n_{\text{crit}} + 2n_{\text{az}}} \quad (\text{IV.8})$$

Le but de la méthode d'optimisation est d'ajuster les paramètres A_{kl} et B_{kl} de sorte que cette fonction soit la plus petite possible (i.e. la plus proche de zéro possible). Il s'agit donc de minimiser cette fonction.

On notera que les écarts intervenant dans la fonction objectif sont tous relatifs. Cela permet de pouvoir comparer des écarts sur des fractions molaires et sur des pressions.

Par ailleurs, les points critiques et les points azéotropiques ont une influence deux fois plus importante que les points de bulle et de rosée dans la fonction objectif. En effet, les concernant, des écarts sont calculés à la fois en pression et en composition tandis que pour les points de bulle et de rosée, seuls des écarts en composition sont pris en compte. La raison de ce traitement est à relier à la variance. Les points critiques et azéotropiques ont un seul degré de liberté, par conséquent, à température fixée, leur pression et leur composition sont calculables. Les points de bulle et de rosée ont une variance égale à 2 donc il est nécessaire de fixer la pression et la température pour calculer leur composition.

Enfin, on notera que les écarts en composition sont moyennés sur les deux constituants afin d'éviter une influence trop grande des points expérimentaux dont la composition est très faible ou très grande.

Prenons un exemple : supposons que la composition expérimentale vaille : $\begin{cases} x_1^{\text{exp}} = 0,999 \\ x_2^{\text{exp}} = 0,001 \end{cases}$ et

que la composition calculée soit égale à $\begin{cases} x_1^{\text{calc}} = 0,998 \\ x_2^{\text{calc}} = 0,002 \end{cases}$. On a : $\Delta x = 0,001$. L'écart relatif en

composition par rapport au constituant 1 vaut : $\Delta x/x_1^{\text{exp}} = 0,1 \%$. En revanche, par rapport au constituant 2, $\Delta x/x_2^{\text{exp}} = 100 \%$. Dans ce cas, bien que l'erreur absolue sur la composition du constituant 2 puisse être jugée très acceptable, l'erreur relative est très importante. Afin de ne pas privilégier un constituant par rapport à l'autre dans le calcul des écarts relatifs, on effectue une moyenne des écarts par rapport aux deux constituants. Dans le cas proposé, l'écart retenu serait donc 50,05 %.

Remarque concernant les systèmes binaires très dissymétriques :

Dans ce cas, il n'est pas rare que les compositions de la phase vapeur (points de rosée) soient extrêmement proches de l'unité. En relation directe avec l'explication précédente, les écarts, même moyennés par rapport aux deux constituants, peuvent facilement atteindre des valeurs excessivement importantes.

Afin que la fonction objectif ne se concentre pas de manière disproportionnée sur ces points de rosée, il a donc été décidé d'exclure de l'ajustement les points dont la composition est supérieure à 0,99 et qui induisent un écart relatif $F_{obj, \text{rosée}}$ supérieur à 75 %.

Pour réaliser l'optimisation, on utilise la méthode BFGS⁴ [3] appartenant à la famille des méthodes de quasi-Newton. Cette méthode, décrite très succinctement en annexe IV.5.1, est

4. BFGS pour Broyden, Fletcher, Goldfard, Shanno, les auteurs de la méthode.

très sensible à l'initialisation des paramètres A_{kl} et B_{kl} . Dans la plupart des cas, sous réserve d'avoir testé un grand nombre d'initialisations différentes, elle réalise l'optimisation de manière satisfaisante. Afin de vérifier la qualité de l'optimisation, une seconde méthode, très coûteuse en temps de calcul, est mise en œuvre. Elle consiste à effectuer un maillage du plan (A_{kl} , B_{kl}) et à évaluer la fonction objectif en chacun des points du maillage. Un minimum global approximatif peut alors être estimé. La détermination de ce minimum est bien entendu fonction de la finesse du maillage. On notera que cette méthode pourrait être remplacée par une méthode numérique d'optimisation globale moins laborieuse et plus fiable comme par exemple un algorithme de « recuit simulé » ou un algorithme génétique.

► **Analyse des résultats :**

Pour analyser les résultats de la méthode d'optimisation, on définit les quantités suivantes :

- **Déviatiion moyenne absolue sur la composition de la phase liquide :**

$$\overline{\Delta x_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} (\Delta x)_i}{n_{\text{bulle}}} \quad (\text{IV.9})$$

Ecart relatif moyen : $\overline{\Delta x_1}(\%) = \frac{F_{\text{obj, bulle}}}{n_{\text{bulle}}}$.

- **Déviatiion moyenne absolue sur la composition de la phase vapeur :**

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} (\Delta y)_i}{n_{\text{rosée}}} \quad (\text{IV.10})$$

Ecart relatif moyen : $\overline{\Delta y_1}(\%) = \frac{F_{\text{obj, rosée}}}{n_{\text{rosée}}}$.

- **Déviatiion moyenne absolue sur la composition critique :**

$$\overline{\Delta x_{c,1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} (\Delta x_c)_i}{n_{\text{crit}}} \quad (\text{IV.11})$$

Ecart relatif moyen : $\overline{\Delta x_c}(\%) = \frac{F_{\text{obj, comp crit}}}{n_{\text{crit}}}$.

- **Déviatiion moyenne absolue sur la pression critique :**

$$\overline{\Delta P_c} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} (\Delta P_c)_i}{n_{\text{crit}}} \quad (\text{IV.12})$$

Ecart relatif moyen : $\overline{\Delta P_c}(\%) = \frac{F_{\text{obj, pres crit}}}{n_{\text{crit}}}$.

- **Déviatiion moyenne absolue absolue sur la composition azéotropique :**

$$\overline{\Delta x_{az,1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{az}}} (\Delta x_{az})_i}{n_{\text{az}}} \quad (\text{IV.13})$$

$$\text{Ecart relatif moyen : } \overline{\Delta x_{az}}(\%) = \frac{F_{obj,comp\ az}}{n_{az}}.$$

– Déviation moyenne absolue sur la pression azéotropique :

$$\overline{\Delta P_{az}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{az}} (\Delta P_{az})_i}{n_{az}} \quad (\text{IV.14})$$

$$\text{Ecart relatif moyen : } \overline{\Delta P_{az}}(\%) = \frac{F_{obj,pres\ az}}{n_{az}}.$$

IV.3 Résultats des ajustements

Les résultats des ajustements des paramètres d'interactions des groupes 1 à 11 sont succinctement présentés dans la dernière partie du chapitre II ainsi que dans les trois premiers articles de JAUBERT et al. présentant le modèle PPR78 et sa capacité à représenter les mélanges de molécules paraffiniques, naphthéniques et aromatiques (voir [4], [5] et [6]).

On s'intéresse dans ce paragraphe aux développements ayant fait l'objet de cette thèse. Ceux-ci ont donné lieu aux articles [7] pour l'extension au groupe CO_2 , [8] pour l'extension au groupe N_2 , [9] pour l'extension au groupe H_2S et [10] pour l'extension au groupe SH .

IV.3.1 Extension du modèle PPR78 au groupe CO_2

Le groupe CO_2 est le groupe 12. Les paramètres d'interactions A_{12-i} et B_{12-i} ($i \in \llbracket 1,11 \rrbracket$), déterminés après ajustement sur les données d'équilibre de systèmes binaires $CO_2/(2)$, où (2) représente des PNA, sont fournis dans le tableau II.4.

Le tableau ci-après donne les écarts moyens calculés entre le modèle et les points expérimentaux :

Ecart	Absolu	Relatif
$\overline{\Delta x_1}$	0,024	7,5 %
$\overline{\Delta y_1}$	0,0088	9,1 %
$\overline{\Delta x_c}$	0,011	7,0 %
$\overline{\Delta P_c}$	4,6 bar	3,3 %

TABLE IV.3 – Ecarts relatifs et absolus entre points de bulle, de rosée, critiques expérimentaux et calculés par le modèle PPR78 pour les systèmes binaires contenant du CO_2 avec des paraffines, naphthènes et aromatiques.

Le tableau IV.4 récapitule les systèmes binaires pris en compte pour l'ajustement des paramètres d'interaction du groupe CO_2 (les références des points expérimentaux sont données dans l'annexe IV.5.3).

Système binaire	Domaine de températures (K)	Domaine de pressions (bar)	Domaine de x_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Domaine de y_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Points de bulle (T, P, x_1)	Points de rosée (T, P, y_1)	Points critiques ($T, P, x_{1,c}$)	Références
1-CO ₂	165,20-301,00	6,89-85,21	0,0049-0,9942	0,0099-0,9959	424	418	17	[a2-a21]
CO ₂ -2	207,00-302,58	3,29-72,50	0,0096-0,9891	0,0322-0,9790	483	438	22	[a10,a20,a22-a35]
CO ₂ -3	230,00-364,76	1,27-70,73	0,0081-0,9805	0,0306-0,9874	490	504	20	[a18,a28,a36-a47]
CO ₂ -2m3	250,00-398,15	2,00-74,00	0,0084-0,9170	0,0365-0,9810	195	195	2	[a28,a48-a51]
CO ₂ -4	227,98-421,28	0,33-82,17	0,0020-0,9748	0,0190-0,9928	666	645	33	[a23,a28,a33,a36,a49-a64]
CO ₂ -22m3	220,00-423,55	0,54-83,15	0,0030-0,9690	0,0288-0,9980	250	250	6	[a65-a68]
CO ₂ -2m4	253,15-453,15	1,52-93,50	0,0091-0,9706	0,0311-0,9964	176	165	4	[a4,a69-a72]
CO ₂ -5	252,67-458,54	1,59-96,71	0,0089-0,9884	0,0519-0,9968	264	246	13	[a70,a73-a81]
CO ₂ -3m5	293,15-383,15	28,00-111,00	0,4800-0,8180	-	49	0	0	[a82]
CO ₂ -6	238,10-393,15	2,03-115,97	0,0280-0,9894	0,5070-0,9909	170	119	14	[a42,a73,a83-a90]
CO ₂ -7	238,10-502,00	1,86-134,00	0,0220-0,9964	0,3440-0,9964	246	87	14	[a73,a74,a82,a87,a89,a91-a94]
CO ₂ -25m6	278,15-413,15	25,50-125,00	0,5100-0,8880	-	117	0	0	[a82]
CO ₂ -224m5	277,63-393,15	1,01-111,00	0,0110-0,7520	0,9689-0,9891	175	9	0	[a82,a95-a97]
CO ₂ -8	238,10-531,35	2,03-165,00	0,0484-0,9931	0,5085-0,9980	270	175	13	[a73,a87,a88,a89,a97-a105]
CO ₂ -9	298,20-418,82	5,20-167,73	0,0582-0,9962	0,8891-0,9987	76	76	5	[a73,a102,a106,a107]
CO ₂ -10	236,15-594,20	3,45-188,36	0,0427-0,9971	0,2489-0,9999	280	244	13	[a73,a92,a103,a105,a106,a108-a120]
CO ₂ -11	314,98-418,30	20,52-200,45	0,1125-0,9161	0,9063-0,9995	42	42	0	[a107]
CO ₂ -12	256,00-393,15	0,93-153,97	0,0097-0,8929	0,9712-1,0000	112	62	0	[a103,a121-a126]
CO ₂ -13	256,00-377,40	21,13-198,00	0,2110-0,9350	0,9250-0,9852	18	3	3	[a121,a127-a129]
CO ₂ -14	270,00-353,15	8,27-175,00	0,0870-0,9240	0,9240-0,9990	104	39	1	[a103,a121,a122,a129-a134]
CO ₂ -15	273,42-393,00	17,03-228,90	0,1830-0,9194	0,9027-0,9998	73	47	6	[a121,a130,a135-a137]
CO ₂ -16	287,10-663,75	2,40-258,10	0,0239-0,9664	0,6019-0,9998	293	215	8	[a103,a110,a116,a122,a125,a135-a146]
CO ₂ -17	313,20-393,20	100,00-273,00	0,5453-0,9311	0,9230-0,9996	43	40	5	[a146]
CO ₂ -18	298,15-673,20	10,16-287,00	0,0519-0,9410	0,7010-0,9999	79	112	4	[a116,a122,a146-a149]
CO ₂ -19	313,15-393,20	2,93-455,00	0,0379-0,9373	0,9182-0,9998	87	38	6	[a143,a146,a150,a151]
CO ₂ -20	310,10-573,35	4,55-344,10	0,0360-0,9345	0,9162-0,9998	201	59	2	[a122,a125,a143,a149,a152-a158]
CO ₂ -B	273,15-550,30	4,96-153,90	0,0170-0,9790	0,1142-0,9959	243	144	9	[a42,a84,a90,a153,a159-a165]
CO ₂ -mB	230,32-542,85	1,01-155,00	0,0079-0,9950	0,2474-0,9999	389	263	17	[a79,a90,a96,a159,a166-a186]
CO ₂ -eB	303,20-393,10	13,78-160,90	0,1070-0,9789	0,9228-0,9984	85	68	1	[a187-a190]
CO ₂ -14mB	312,65-393,20	4,59-154,90	0,0260-0,8674	0,8200-0,9975	124	104	0	[a159,a169,a188]
CO ₂ -13mB	303,15-582,55	3,10-172,00	0,0180-0,9812	0,1777-0,9976	131	131	0	[a166,a169,a188,a191-a193]
CO ₂ -12mB	312,65-393,30	14,74-172,90	0,1202-0,8405	0,9392-0,9978	84	63	0	[a169,a188]
CO ₂ -prB	313,10-472,90	11,00-193,50	0,0650-0,8484	0,8380-0,9991	132	119	0	[a106,a194-a196]
CO ₂ -iprB	299,25-393,10	7,20-183,10	0,0500-0,9860	0,8610-0,9982	175	64	4	[a106,a189,a197]
CO ₂ -135mB	310,93-477,59	2,52-180,90	0,0157-0,9817	0,5629-0,9985	79	79	0	[a106,a189,a198,a199]
CO ₂ -124mB	313,10-393,10	60,40-160,80	0,2584-0,8461	0,9611-0,9982	21	21	0	[a189]
CO ₂ -BB	308,00-430,65	1,00-324,24	0,0020-0,7810	0,8230-0,9998	145	345	0	[a104,a111,a200-a231]
CO ₂ -buB	273,15-293,15	10,13-50,66	0,1060-0,7780	-	14	0	0	[a232]
CO ₂ -1mBB	248,16-703,55	12,20-278,10	0,0336-0,6350	0,3112-0,9999	111	97	0	[a167,a208,a233-a237]
CO ₂ -2mBB	307,15-473,15	10,13-278,80	0,0537-0,7320	0,9209-0,9999	72	22	0	[a200,a201,a208,a238]
CO ₂ -Bph	308,15-473,15	10,13-490,41	0,0250-0,8070	0,8184-0,9997	93	95	0	[a201,a204,a208,a209,a239,a240]
CO ₂ -Dph	308,15-703,75	19,15-282,50	0,0394-0,7760	0,4303-0,9982	28	32	0	[a208,a233]
CO ₂ -Phe	383,20-699,82	10,13-110,32	0,0161-0,2290	0,8179-0,9997	63	21	0	[a145,a203,a241,a242]
CO ₂ -C3	216,80-249,80	0,50-2,10	0,0480-0,0870	0,2255-0,6200	7	11	0	[a243]
CO ₂ -C5	276,64-493,11	1,75-120,27	0,0067-0,9700	0,0490-0,9900	258	258	0	[a244-a246]
CO ₂ -mC5	293,15-373,15	11,76-130,61	0,1056-0,9700	0,8112-0,9700	91	9	0	[a1]
CO ₂ -C6	273,15-533,15	7,67-145,10	0,0200-0,9747	0,0950-0,9951	244	172	9	[a42,a162,a163,a164,a247-a252]
CO ₂ -mC6	270,00-477,20	3,45-148,90	0,0270-0,9840	0,4130-0,9950	120	31	10	[a253-a255]
CO ₂ -eC6	310,95-477,55	1,75-164,30	0,0115-0,9727	0,2345-0,9977	45	45	0	[a256]
CO ₂ -prC6	313,10-560,10	9,94-182,00	0,0311-0,7920	0,3230-0,9990	51	46	0	[a147,a194]
CO ₂ -iprC6	293,15-373,15	10,61-169,85	0,1021-0,9651	0,9000-0,9651	100	17	0	[a1]
CO ₂ -tet	313,20-664,65	15,40-266,00	0,0200-0,8010	0,2669-0,9997	147	142	0	[a92,a112,a171,a234,a257-a261]
CO ₂ -tCC6	273,15-523,60	10,13-221,40	0,0490-0,7410	0,8470-0,9990	98	19	0	[a164,a232,a262,a263]
Total					8533	6646	261	

TABLE IV.4 – Description des systèmes binaires de la banque de données du groupe CO₂

Pour ce groupe, on disposait de 8533 points de bulle, 6646 points de rosée, 261 points critiques [cf. tableau IV.2]. Le nombre de points expérimentaux est très important car les systèmes binaires contenant du dioxyde de carbone ont été très largement mesurés par de nombreux auteurs. La fonction objectif, calculée par l'équation (IV.8) vaut dans ce cas : $F_{obj} = 8,1 \%$.

Etude des mélanges CO_2/n -alcane

Le modèle PPR78 distingue les deux premiers alcanes, le méthane et l'éthane, des autres alcanes linéaires. Les équilibres polyphasiques entre le CO_2 et ces deux alcanes calculés par PPR78 sont présentés sur la figure IV.1. Les courbes calculées, décrites par les traits continus, sont confrontées aux points expérimentaux, représentés par divers motifs.

La figure IV.1(b) montre que le binaire méthane(1)/ CO_2 (2) est de type II d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT. En accord avec les mesures expérimentales, PPR78 calcule pour ce système un point critique elliptique à maximum en pression. La prédiction des courbes de bulle et de rosée est globalement satisfaisante [voir figure IV.1(a)] cependant, on constate qu'au voisinage du point critique à maximum en pression, les pressions critiques sont moins bien restituées qu'au voisinages des points critiques des corps purs.

Le système binaire CO_2 (1)/éthane(2) peut être considéré comme un cas d'école. Il présente expérimentalement un azéotrope homogène permanent ainsi qu'un point critique hyperbolique à minimum en température. Les premières mesures effectuées sur ce mélange [11] ont été réalisées en 1896 par Johannes Petrus KUENEN, de l'école hollandaise. Ces mesures remarquablement précises mettent très clairement en évidence la présence d'un minimum en température sur le lieu des points critiques [voir figure IV.1(f)]. Les diagrammes isothermes des figures IV.1(c), (d) et (e) sont très bien reproduits par PPR78 y compris dans le domaine critique. Sur la sous-figure (e) est représenté le lieu des points critiques dans le plan (P, x_1) qui suit de près la tendance des points expérimentaux.

Les mélanges de CO_2 avec les alcanes linéaires légers (propane, n -butane, n -pentane) sont illustrés par la figure IV.2. Sur la figure IV.3, les comportements de mélanges binaires de CO_2 et d'alcanes compris entre l'hexane et le dodécane sont représentés. Là encore, une bonne représentation de ces systèmes est obtenue à la fois aux températures subcritiques et supercritiques. Les lieux des points critiques sont continus entre les points critiques des corps purs ; les systèmes sont pour la plupart de type II d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT.

Afin d'obtenir un meilleur aperçu du comportement global de ces systèmes, il est très pratique d'utiliser les D.E.P.G., en particulier lorsque des données expérimentales susceptibles d'y être représentées (comme des points critiques par exemple) sont disponibles. La figure IV.4 représente 15 de ces diagrammes pour ces systèmes CO_2/n -alcanes avec $n \in \llbracket 1; 19 \rrbracket$.

Le tableau IV.5 compare les comportements réels à ceux prédits par PPR78 pour les systèmes CO_2/n -alcane ($n \leq 20$).

Ce tableau met donc en évidence le fait que le modèle PPR78 prévoit des transitions de types tout à fait correctes pour les mélanges binaires de CO_2 et de n -alcanes (i.e. type II puis type IV puis type III). Cependant, on constate un décalage entre les types calculés et expérimentaux dans la série homologue des n -alcanes.

Le système CO_2/n -décane calculé par PPR78 est déclaré de type IV tandis qu'expérimentalement, ce type n'est rencontré que 3 atomes de carbones plus tard, c'est-à-dire pour le système CO_2 /tridécane. En regardant la figure IV.4, il semble évident que pour les systèmes formés de CO_2 et d'alcanes légers (jusqu'au n -décane) PPR78 réalise de très bonnes prédictions sur toute la gamme de températures critiques. Au-delà (à partir de l'undécane), la prédiction devient un peu incertaine au voisinage de la branche quasi-verticale du lieu des points critiques issu du

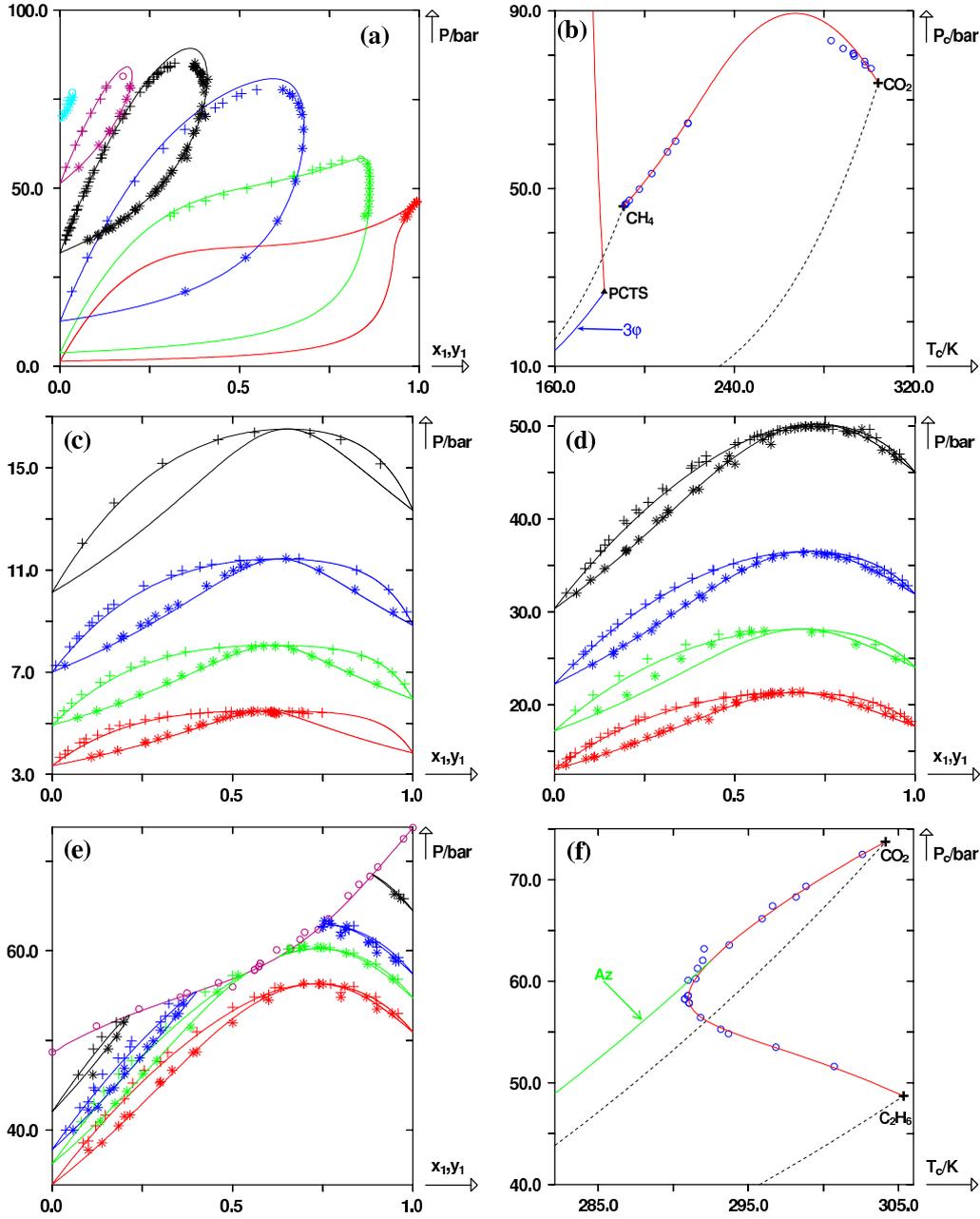


FIGURE IV.1 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour les systèmes binaires : {méthane + CO₂} et {CO₂ + éthane} à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (○) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) system méthane(1)/CO₂(2) à 6 températures différentes : $T_1 = 191,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0931$), $T_2 = 210,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0956$), $T_3 = 240,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,100$), $T_4 = 270,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,106$), $T_5 = 288,50 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,109$), $T_6 = 301,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,112$). (b) lieu des points critiques méthane/CO₂. (c) CO₂(1)/éthane(2) à 4 températures : $T_1 = 210,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,133$), $T_2 = 220,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,131$), $T_3 = 230,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,130$), $T_4 = 241,45 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,129$). (d) système CO₂(1)/éthane(2) à 4 températures : $T_1 = 250,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,128$), $T_2 = 260,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,127$), $T_3 = 270,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,127$), $T_4 = 283,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,126$), (e) système CO₂(1)/éthane(2) à 4 températures : $T_1 = 288,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,126$), $T_2 = 291,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,126$), $T_3 = 293,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,126$), $T_4 = 298,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,126$). (f) lieu des points critiques du système CO₂/éthane.

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

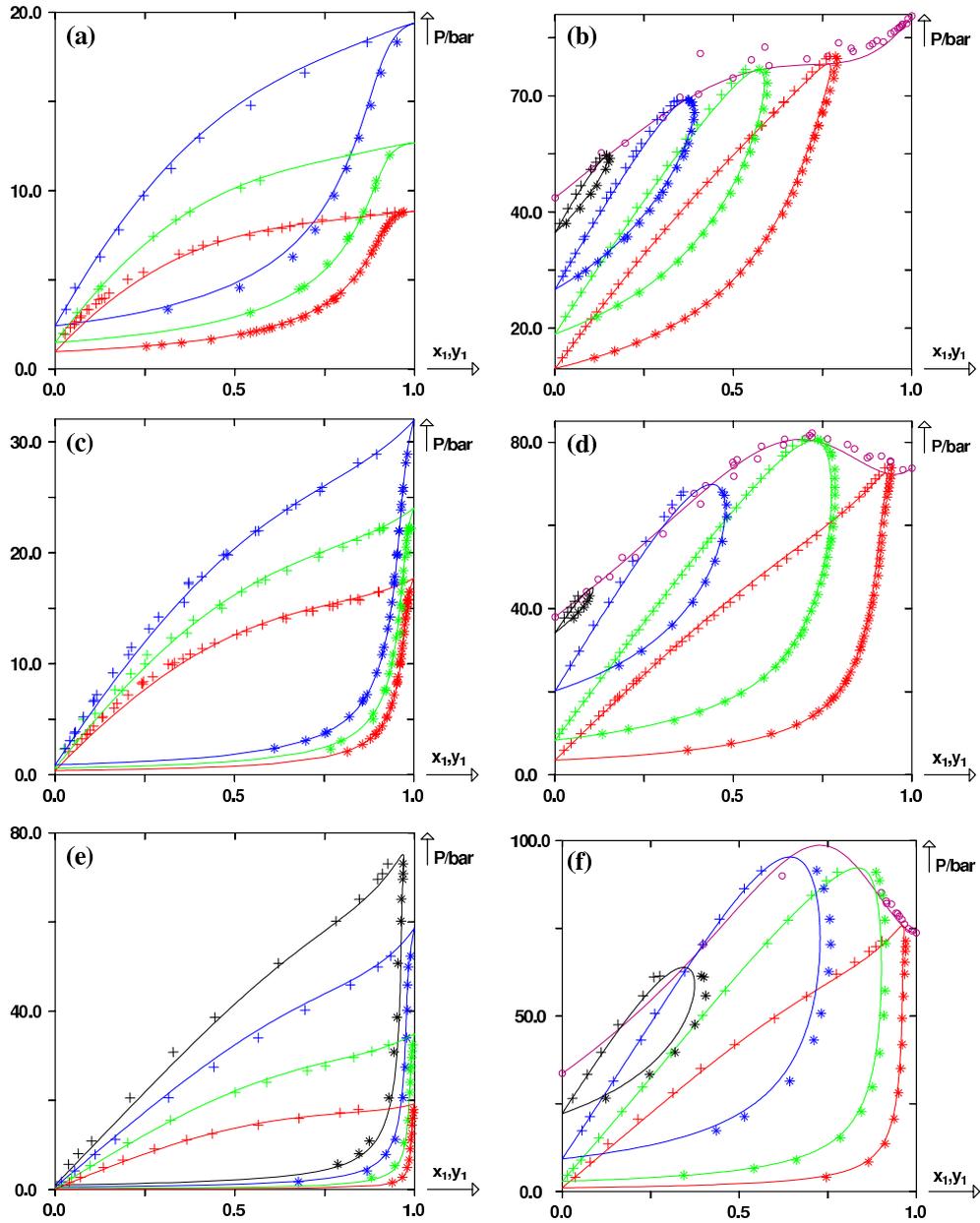


FIGURE IV.2 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour les systèmes binaires : $\{CO_2 + propane\}$, $\{CO_2 + n-butane\}$ et $\{CO_2 + n-pentane\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (○) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) système $CO_2(1)/propane(2)$ à 3 températures : $T_1 = 230,00 K$ ($k_{ij} = 0,127$), $T_2 = 240,00 K$ ($k_{ij} = 0,127$), $T_3 = 252,95 K$ ($k_{ij} = 0,127$). (b) système $CO_2(1)/propane(2)$ à 4 températures : $T_1 = 311,05 K$ ($k_{ij} = 0,129$), $T_2 = 327,75 K$ ($k_{ij} = 0,130$), $T_3 = 344,43 K$ ($k_{ij} = 0,131$), $T_4 = 361,15 K$ ($k_{ij} = 0,133$). (c) système $CO_2(1)/n-butane(2)$ à 3 températures : $T_1 = 250,00 K$ ($k_{ij} = 0,119$), $T_2 = 260,00 K$ ($k_{ij} = 0,119$), $T_3 = 270,00 K$ ($k_{ij} = 0,119$). (d) système $CO_2(1)/n-butane(2)$ à 4 températures : $T_1 = 311,09 K$ ($k_{ij} = 0,120$), $T_2 = 344,43 K$ ($k_{ij} = 0,122$), $T_3 = 387,62 K$ ($k_{ij} = 0,126$), $T_4 = 418,48 K$ ($k_{ij} = 0,129$). (e) système $CO_2(1)/n-pentane(2)$ à 4 températures : $T_1 = 252,67 K$ ($k_{ij} = 0,115$), $T_2 = 273,41 K$ ($k_{ij} = 0,115$), $T_3 = 294,09 K$ ($k_{ij} = 0,115$), $T_4 = 310,15 K$ ($k_{ij} = 0,116$). (f) système $CO_2(1)/n-pentane(2)$ à 4 températures : $T_1 = 311,59 K$ ($k_{ij} = 0,116$), $T_2 = 344,34 K$ ($k_{ij} = 0,118$), $T_3 = 394,31 K$ ($k_{ij} = 0,122$), $T_4 = 442,53 K$ ($k_{ij} = 0,127$).

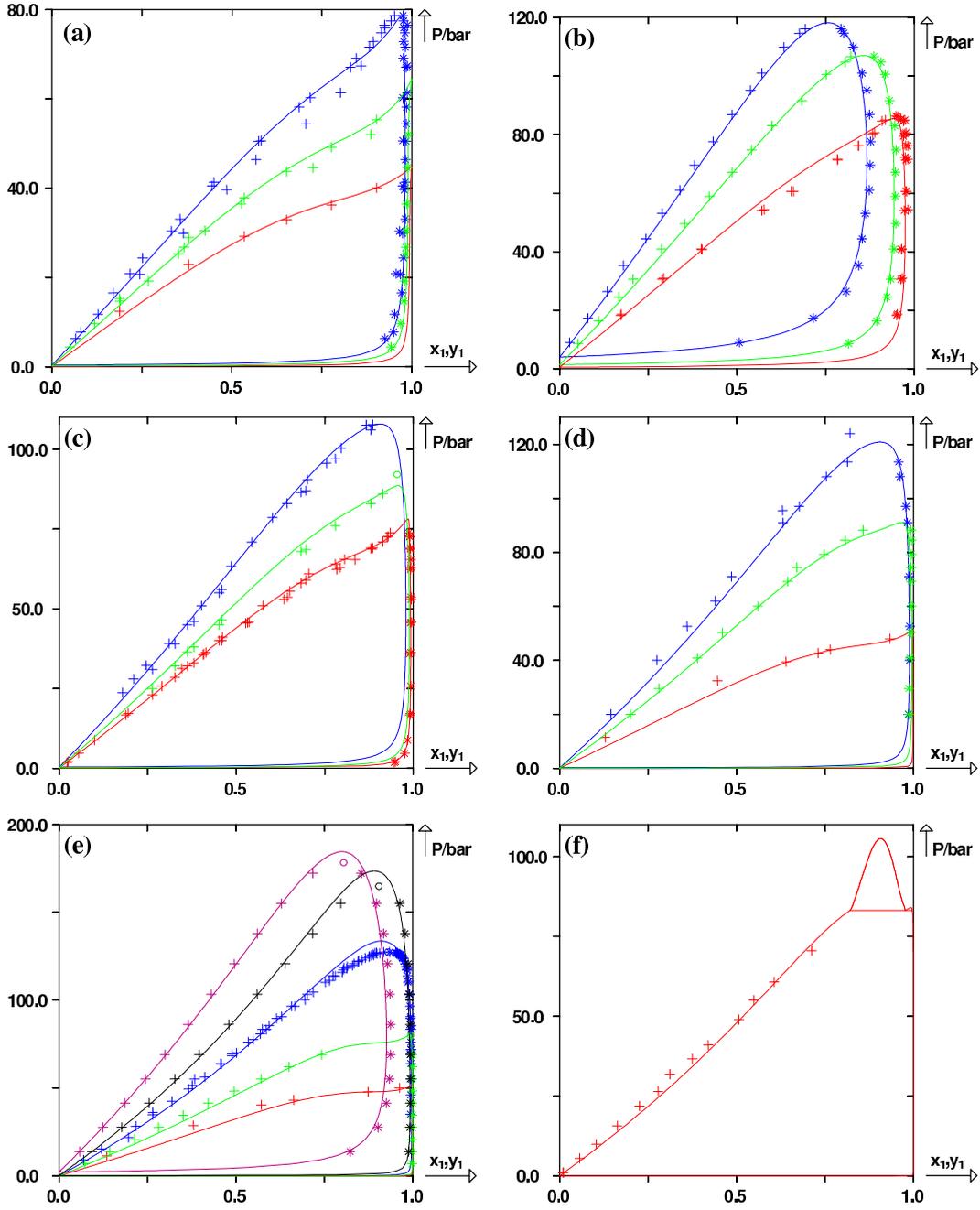


FIGURE IV.3 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée pour 5 systèmes binaires $\{CO_2 + n\text{-alcane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) système $CO_2(1)/n\text{-hexane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 283,15K$ ($k_{ij} = 0,112$), $T_2 = 298,15K$ ($k_{ij} = 0,112$), $T_3 = 313,15K$ ($k_{ij} = 0,113$). (b) système $CO_2(1)/n\text{-hexane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 323,15K$ ($k_{ij} = 0,113$), $T_2 = 353,15K$ ($k_{ij} = 0,115$), $T_3 = 393,15K$ ($k_{ij} = 0,118$). (c) système $CO_2(1)/n\text{-heptane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 310,65K$ ($k_{ij} = 0,110$), $T_2 = 323,20K$ ($k_{ij} = 0,110$), $T_3 = 343,10K$ ($k_{ij} = 0,111$). (d) système $CO_2(1)/n\text{-octane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 288,70K$ ($k_{ij} = 0,107$), $T_2 = 323,15K$ ($k_{ij} = 0,107$), $T_3 = 348,15K$ ($k_{ij} = 0,109$). (e) système $CO_2(1)/n\text{-décane}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 288,70K$ ($k_{ij} = 0,102$), $T_2 = 310,93K$ ($k_{ij} = 0,102$), $T_3 = 344,30K$ ($k_{ij} = 0,103$), $T_4 = 377,59K$ ($k_{ij} = 0,105$), $T_5 = 477,59K$ ($k_{ij} = 0,117$). (f) système $CO_2(1)/n\text{-dodécane}(2)$ à $T_1 = 313,15K$ ($k_{ij} = 0,0967$).

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

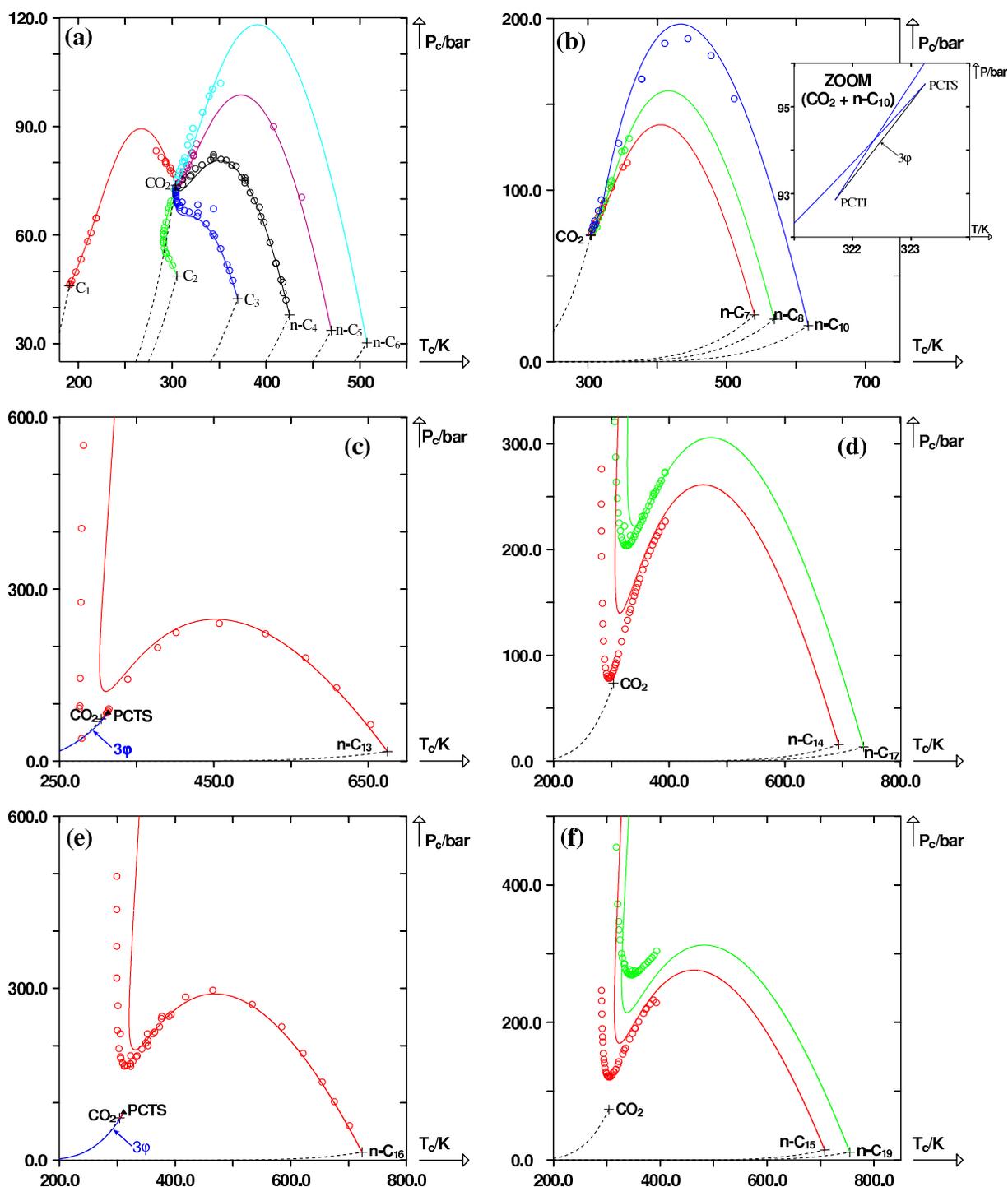


FIGURE IV.4 – Prédiction du lieu des points critiques de 15 systèmes binaires contenant du CO_2 avec un n -alcane, à partir du modèle PPR78. Trait continu : courbes prédites par PPR78. (+) points critiques des corps purs. (O) points critiques des mélanges binaires. Lignes pointillées : courbe de vaporisation des corps purs.

Mélange CO_2/n -alcane Type expérimental Type prédit par PPR78

$n \in \llbracket 1; 9 \rrbracket$	II	II
$n = 10$	II	IV
$n \in \{11; 12\}$	II	III
$n = 13$	IV	III
$n = 14$	III	III
$n \in \llbracket 15; 20 \rrbracket$	III	III

TABLE IV.5 – Types de D.E.P.G. des systèmes CO_2/n -alcane ($n \leq 20$) d’après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT.

point critique de l’alcane pur. En revanche, une fois passée cette zone, les résultats redeviennent satisfaisants.

De manière générale, alors que les D.E.P.G. de type I ou II peuvent être modélisés très précisément par les équations d’état cubiques classiques, il est généralement assez difficile de représenter les D.E.P.G. de type III. Cette constatation est pleinement illustrée par les systèmes CO_2/n -alcane : tant que le diagramme expérimental est de type I ou II, le modèle PPR78 est globalement très fiable ; en revanche, pour les systèmes CO_2/n -alcane voisins des transitions type II / type IV et type IV / type III, la qualité de la prédiction se dégrade notablement sur certaines gammes de températures. A partir de là, tous les systèmes contenant des alcanes linéaires plus lourds possèdent un comportement de type III que le modèle PPR78 ne parvient pas à représenter de manière vraiment satisfaisante.

Pour conclure sur cette partie, on notera que de nombreuses études sur la modélisation des équilibres de phases des systèmes CO_2/n -alcane sont récemment parues. On peut citer à titre d’exemple les approches GPDA [12, 13], PSRK [12], LCVM [12], SAFT-VR [14], PC-SAFT [15–18], soft-SAFT [19], GC-SAFT [20], PRSV-WS [21].

En comparant PPR78 aux autres approches prédictives comme PSRK, LCVM ou GC-SAFT, il ressort que PPR78 conduit systématiquement à de meilleurs résultats. De même, dans la plupart des cas, PPR78 s’avère plus performant que les modèles nécessitant l’ajustement de jeux de paramètres sur des données expérimentales.

Enfin, pour les systèmes CO_2/n -alcane très dissymétriques (avec $n = 21, 22, 24, 28$), pour lesquels des données expérimentales sont disponibles, PPR78 conduit à des résultats imprécis à basse température. Seule l’approche GPDA, précédemment mentionnée semble capable de représenter correctement ces données. En revanche, il a pu être constaté que PPR78 prédit avec une étonnante précision le comportement des systèmes $CO_2/n-C_{32}$, $CO_2/n-C_{36}$ et $CO_2/n-C_{44}$.

Etude des mélanges CO_2 /alcane ramifié

Quelques exemples sont proposés sur la figure IV.5. Pour effectuer les ajustements, les seuls six systèmes répertoriés dans la littérature expérimentale ont été utilisés. Tous ces systèmes possèdent expérimentalement un comportement de type II. Comme expliqué précédemment, ce comportement est généralement assez bien prédit par le modèle PPR78. On notera toutefois, en regardant la figure IV.5 une légère surestimation de la pression critique de ces mélanges binaires. Pour ces systèmes, les coefficients d’interaction binaire varient assez fortement. Par exemple, pour le système $CO_2(1)/2$ -méthylpropane(2), k_{ij} passe de 0,13 à 0,08 entre 250 K et 383 K.

Dans ces conditions, l'utilisation d'un k_{ij} constant ne permettrait pas d'obtenir des résultats précis.

Etude des mélanges CO_2 /molécule aromatique

La figure IV.6 représente les diagrammes de phases isothermes de quatre systèmes binaires contenant du CO_2 et une molécule aromatique. Pour ces quatre systèmes, on observe un comportement de type II. Les résultats sont relativement fiables bien que la pression critique soit encore surestimée dans la plupart des cas. Cependant, en comparant à nombre d'atomes de carbones constant les systèmes CO_2 / n -alcanes et CO_2 /molécule aromatique, on constate que dans le second cas, les résultats des modélisations sont moins précis.

Pour ces systèmes, le coefficient d'interaction binaire varie peu avec la température. Par exemple, pour CO_2 /benzène, k_{ij} passe de 0,09 à 0,1 entre 273 K et 550 K.

Sur la figure IV.7(a) et (b), on représente le système CO_2 / n -octylbenzène.

Les mesures relatives à ce système [22, 23] n'ont pas été utilisées pour la détermination des paramètres A_{kl} et B_{kl} car les caractéristiques physico-chimiques T_c , P_c , ω du n -octylbenzène n'ont jamais été déterminées expérimentalement. Pour pouvoir le représenter à partir de PPR78, nous avons donc choisi d'utiliser la méthode de contributions de groupes de CONSTANTINO et GANI [24, 25] pour estimer les paramètres critiques et le facteur acentrique des corps purs. Le comportement de ce système prédit par PPR78 est assez atypique : le binaire est de type VIII (ou 1^C2^C d'après la nomenclature IUPAC). Les diagrammes de type VIII sont similaires à ceux de type III à ceci près qu'il existe un point critique terminal inférieur sur la ligne triphasique duquel part un second lieu des points critiques liquide-liquide. Comme l'illustre la figure IV.7, les résultats sont assez précis concernant ce binaire. La ligne triphasique semble correctement restituée par le modèle. Toutefois, il est probable que si les mesures avaient été réalisées au voisinage des points critiques sur les diagrammes isothermes, la prédiction des équilibres diphasique dans cette zone aurait été moins satisfaisante.

Concernant le groupe carbone polyaromatique⁵ (groupe 9), quatre systèmes binaires ont été utilisés pour ajuster les paramètres d'interactions entre groupes. Historiquement, nous avons décidé de faire apparaître ce groupe pour la première fois pendant l'étude de l'extension de PPR78 au groupe CO_2 [auparavant, un carbone polyaromatique était considéré comme n'importe quel carbone aromatique (groupe 8)]. Cette décision fut adoptée après avoir constaté que les systèmes binaires contenant du CO_2 et ce type de carbones n'étaient pas très bien représentés par PPR78. L'introduction du groupe 9 a donc permis d'introduire un degré de flexibilité supplémentaire dans la méthode.

Dans la matrice des A_{kl} et des B_{kl} (tableau II.4), la ligne donnant les paramètres du groupe 9 est identique à la ligne donnant ceux du groupe 8. Seuls les paramètres d'interaction A_{9-11} et B_{9-11} sont différents de A_{8-11} et B_{8-11} .

A titre d'exemple, le système CO_2 /1-méthyl-naphthalène est représenté sur la figure IV.7(c). Pour les systèmes binaires contenant du CO_2 et des carbones polyaromatiques, le coefficient k_{ij} est généralement très élevé. Par exemple, pour le système CO_2 /phénanthrène, $k_{ij}(700\text{ K}) = 0,225$.

5. carbone assurant la jonction entre deux noyaux aromatiques.

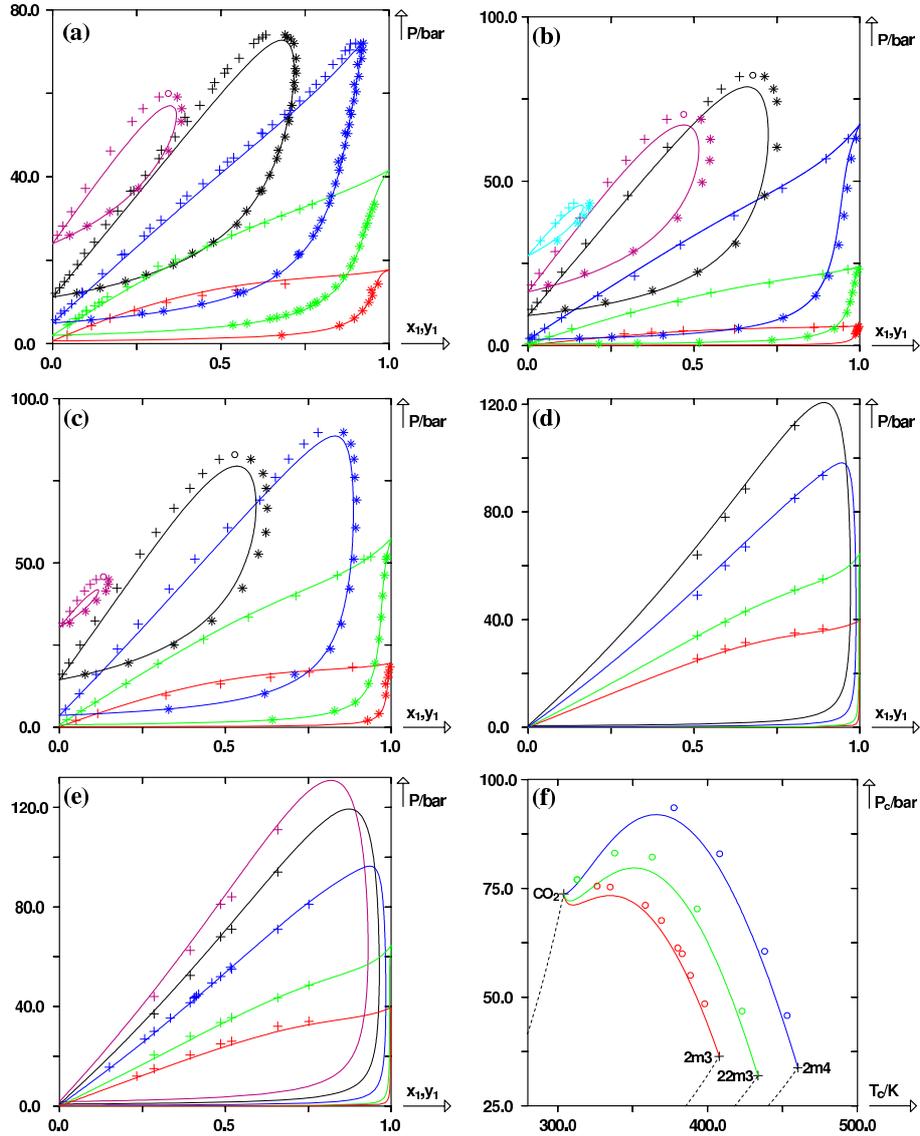


FIGURE IV.5 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour 3 systèmes binaires $\{CO_2 + \text{alcane ramifié}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $CO_2(1)/2\text{-méthylpropane}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 250,00K$ ($k_{ij} = 0,132$), $T_2 = 280,00K$ ($k_{ij} = 0,111$), $T_3 = 310,93K$ ($k_{ij} = 0,0978$), $T_4 = 344,26K$ ($k_{ij} = 0,0891$), $T_5 = 383,15K$ ($k_{ij} = 0,0834$). (b) système $CO_2(1)/2,2\text{-diméthylpropane}(2)$ à 6 températures : $T_1 = 220,00K$ ($k_{ij} = 0,0792$), $T_2 = 260,00K$ ($k_{ij} = 0,0908$), $T_3 = 300,00K$ ($k_{ij} = 0,102$), $T_4 = 363,15K$ ($k_{ij} = 0,121$), $T_5 = 393,15K$ ($k_{ij} = 0,130$), $T_6 = 423,55K$ ($k_{ij} = 0,139$). (c) système $CO_2(1)/2\text{-méthylbutane}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 253,15K$ ($k_{ij} = 0,124$), $T_2 = 293,16K$ ($k_{ij} = 0,105$), $T_3 = 343,69K$ ($k_{ij} = 0,0933$), $T_4 = 408,15K$ ($k_{ij} = 0,0886$), $T_5 = 453,15K$ ($k_{ij} = 0,0889$). (d) système $CO_2(1)/2,5\text{-diméthylhexane}(2)$ à 4 températures : $T_1 = 278,15K$ ($k_{ij} = 0,0975$), $T_2 = 298,15K$ ($k_{ij} = 0,0874$), $T_3 = 333,15K$ ($k_{ij} = 0,0759$), $T_4 = 363,15K$ ($k_{ij} = 0,0701$). (e) système $CO_2(1)/2,2,4\text{-triméthylpentane}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 278,15K$ ($k_{ij} = 0,0967$), $T_2 = 298,15K$ ($k_{ij} = 0,0956$), $T_3 = 333,15K$ ($k_{ij} = 0,0966$), $T_4 = 363,15K$ ($k_{ij} = 0,0995$), $T_5 = 393,15K$ ($k_{ij} = 0,104$). (f) lieux des points critiques des systèmes $CO_2/2\text{-méthylpropane}(2m3)$, $CO_2/2,2\text{-diméthylpropane}(22m3)$, $CO_2/2\text{-méthylbutane}(2m4)$.

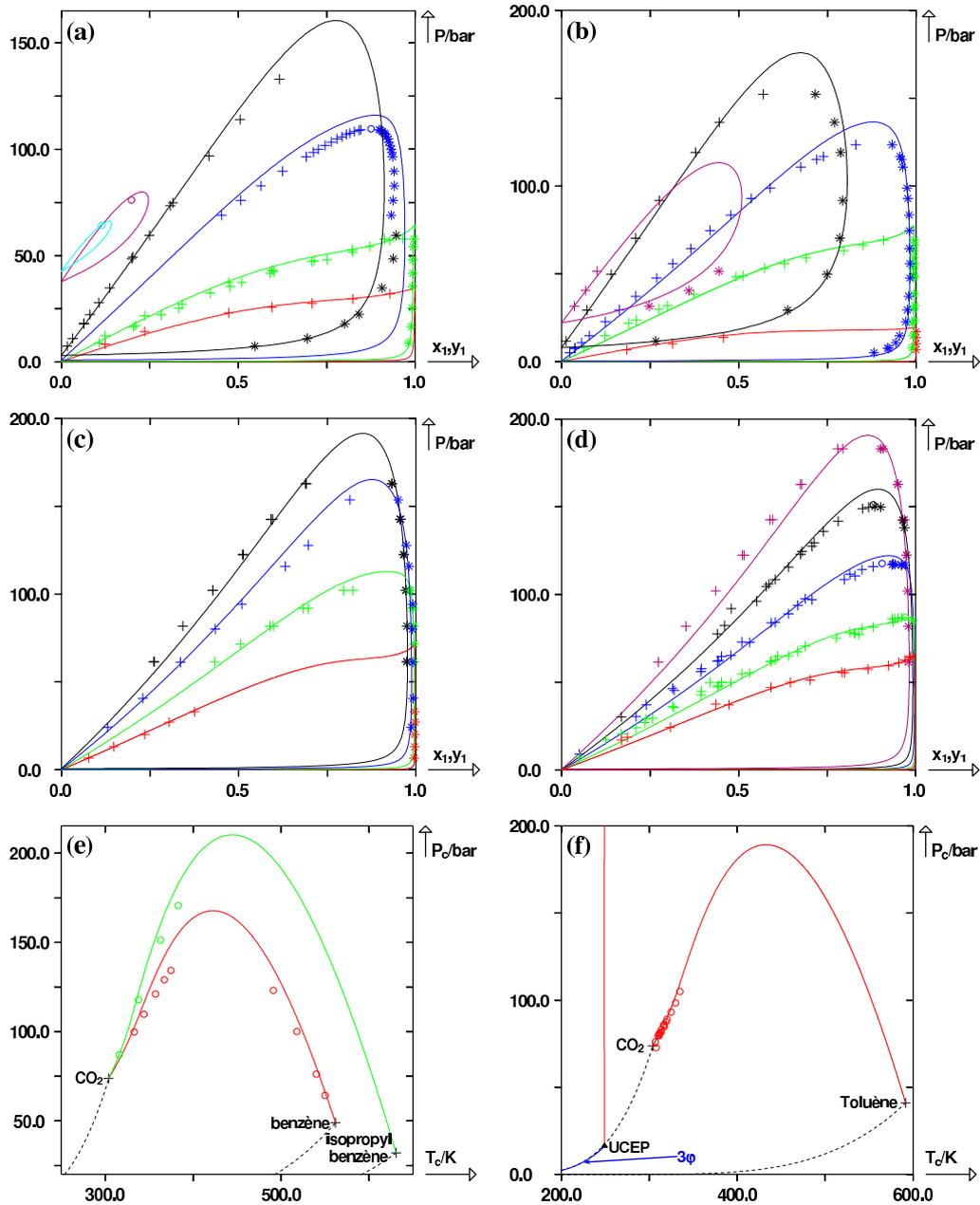


FIGURE IV.6 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour 4 systèmes binaires $\{CO_2 + \text{molécule aromatique}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $CO_2(1)/\text{benzène}(2)$ à 6 températures : $T_1 = 273,15K$ ($k_{ij} = 0,0933$), $T_2 = 298,15K$ ($k_{ij} = 0,0936$), $T_3 = 344,30K$ ($k_{ij} = 0,0946$), $T_4 = 393,20K$ ($k_{ij} = 0,0961$), $T_5 = 540,38K$ ($k_{ij} = 0,101$), $T_6 = 550,30K$ ($k_{ij} = 0,101$). (b) système $CO_2(1)/\text{toluène}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 253,12K$ ($k_{ij} = 0,110$), $T_2 = 308,16K$ ($k_{ij} = 0,0946$), $T_3 = 353,18K$ ($k_{ij} = 0,0914$), $T_4 = 477,04K$ ($k_{ij} = 0,0963$), $T_5 = 542,85K$ ($k_{ij} = 0,103$). (c) système $CO_2(1)/\text{méta-xylène}(2)$ à 4 températures : $T_1 = 303,15K$ ($k_{ij} = 0,0967$), $T_2 = 333,00K$ ($k_{ij} = 0,0901$), $T_3 = 366,15K$ ($k_{ij} = 0,0869$), $T_4 = 392,60K$ ($k_{ij} = 0,0862$). (d) système $CO_2(1)/\text{isopropylbenzène}(2)$ à 5 températures : $T_1 = 299,25K$ ($k_{ij} = 0,0903$), $T_2 = 316,25K$ ($k_{ij} = 0,0861$), $T_3 = 338,35K$ ($k_{ij} = 0,0825$), $T_4 = 363,15K$ ($k_{ij} = 0,0801$), $T_5 = 393,10K$ ($k_{ij} = 0,0789$). (e) lieux des points critiques des systèmes $CO_2/\text{benzène} + CO_2/\text{isopropylbenzène}$. (f) lieu des points critiques du système $CO_2/\text{toluène}$.

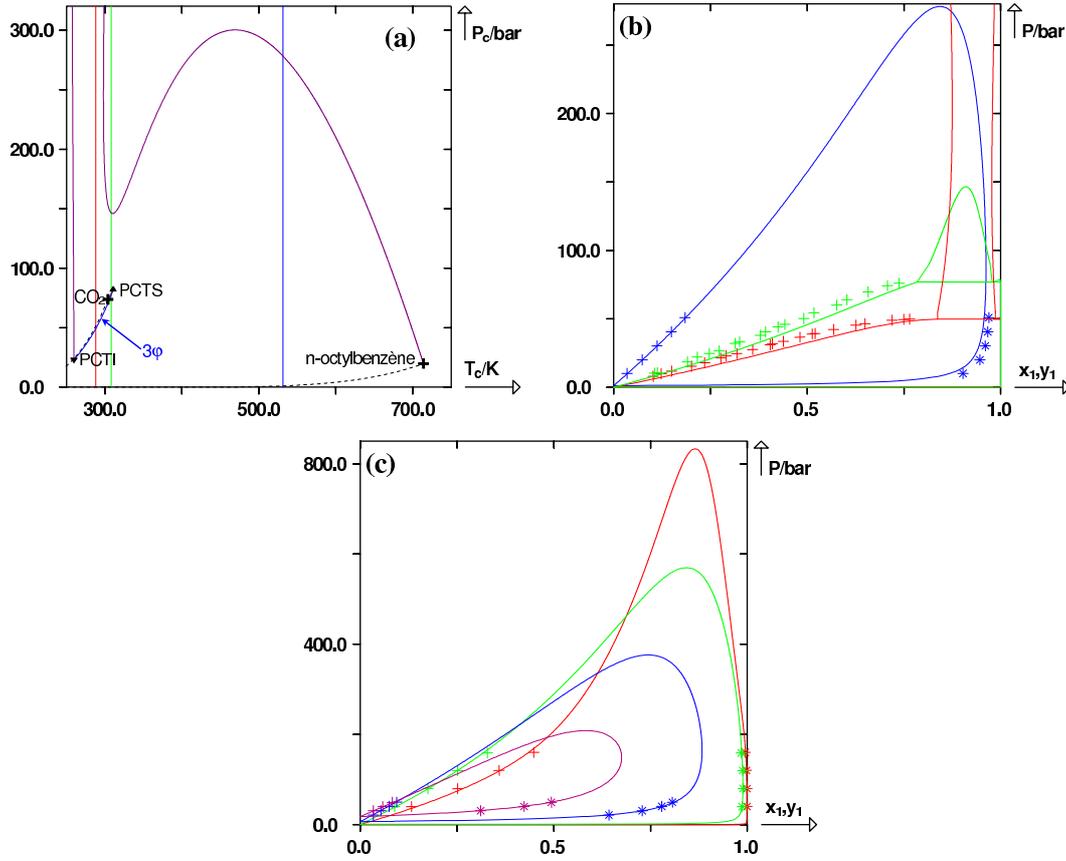


FIGURE IV.7 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et du lieu des points critiques des systèmes $\{CO_2 + n\text{-octylbenzène}\}$ et $\{CO_2 + 1\text{-méthylnaphthalène}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) lieu des points critiques du système $CO_2/n\text{-octylbenzène}$. Les trois lignes verticales matérialisent les températures auxquelles les diagrammes de phases isothermes de la figure (b) sont tracés. (b) système $CO_2(1)/n\text{-octylbenzène}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 288,15K$ ($k_{ij} = 0,0881$), $T_2 = 308,15K$ ($k_{ij} = 0,0868$), $T_3 = 531,60K$ ($k_{ij} = 0,107$). (c) système $CO_2(1)/1\text{-méthylnaphthalène}(2)$ à 4 températures : $T_1 = 373,55K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_2 = 473,35K$ ($k_{ij} = 0,130$), $T_3 = 623,55K$ ($k_{ij} = 0,151$), $T_4 = 703,55K$ ($k_{ij} = 0,168$).

Etude des mélanges CO_2 /cycloalcane

Les cycloalcane⁶ font intervenir les groupes 10 et 11. Lorsque les systèmes binaires possèdent expérimentalement un comportement de type II, le modèle PPR78 est capable de les modéliser précisément (voir figure IV.8). En revanche, lorsque ces systèmes sont de type III, des déviations importantes sont observées, notamment au voisinage du point critique terminal supérieur [voir figure IV.9(b)]. Toutefois, pour des températures plus importantes, la prédiction par le modèle PPR78 redevient satisfaisante [voir figure IV.8(c)], même si la pression critique semble quelque peu surestimée par le modèle.

6. aussi appelés composés naphthéniques, naphthènes ou cycloparaffines.

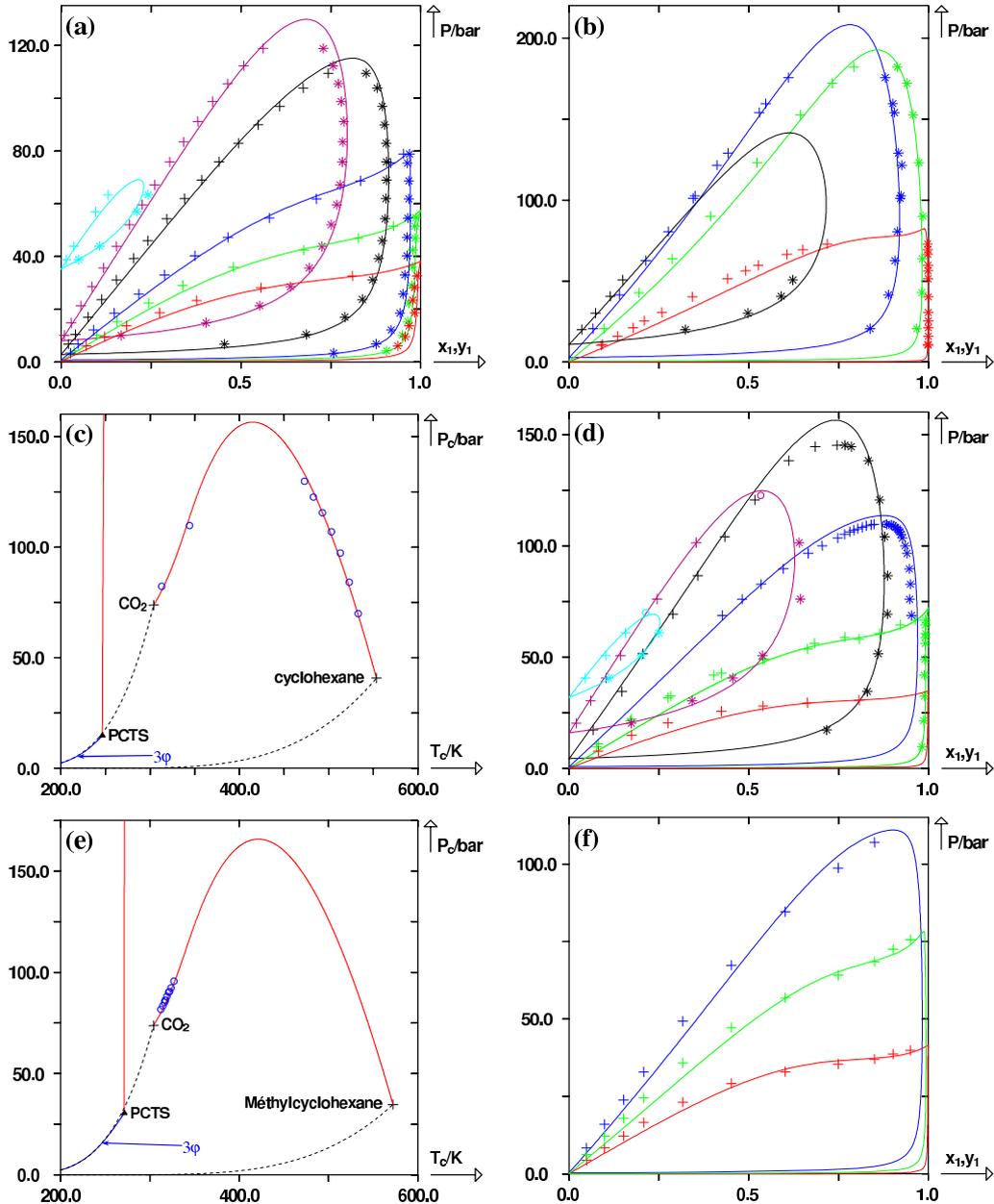


FIGURE IV.8 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour 4 systèmes binaires $\{CO_2 + \text{cycloalcane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (○) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $CO_2(1)/\text{cyclopentane}(2)$ à 6 températures : $T_1 = 276,64K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_2 = 293,14K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_3 = 313,08K$ ($k_{ij} = 0,122$), $T_4 = 358,06K$ ($k_{ij} = 0,122$), $T_5 = 403,07K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_6 = 493,11K$ ($k_{ij} = 0,126$). (b) système $CO_2(1)/n\text{-propylcyclohexane}(2)$ à 4 températures : $T_1 = 313,10K$ ($k_{ij} = 0,110$), $T_2 = 393,10K$ ($k_{ij} = 0,117$), $T_3 = 472,80K$ ($k_{ij} = 0,129$), $T_4 = 560,10K$ ($k_{ij} = 0,144$). (c) lieu des points critiques du système $CO_2/\text{cyclohexane}$. (d) système $CO_2(1)/\text{cyclohexane}(2)$ à 6 températures : $T_1 = 273,15K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_2 = 303,15K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_3 = 344,30K$ ($k_{ij} = 0,123$), $T_4 = 410,90K$ ($k_{ij} = 0,125$), $T_5 = 483,15K$ ($k_{ij} = 0,128$), $T_6 = 533,15K$ ($k_{ij} = 0,131$). (e) lieu des points critiques du système $CO_2/\text{méthylcyclohexane}$. (f) système $CO_2(1)/\text{méthylcyclohexane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 280,00K$ ($k_{ij} = 0,127$), $T_2 = 310,00K$ ($k_{ij} = 0,117$), $T_3 = 340,00K$ ($k_{ij} = 0,117$).

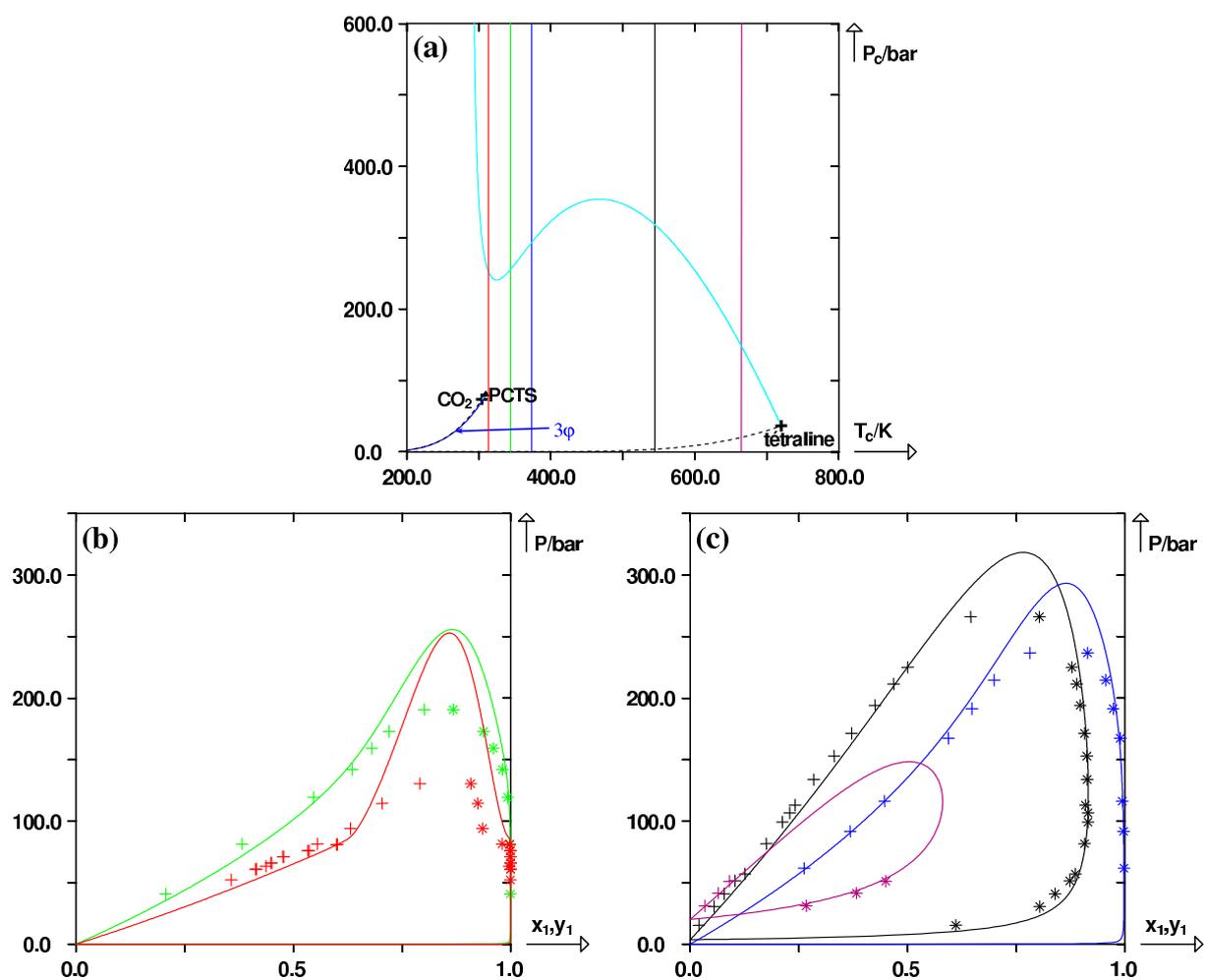


FIGURE IV.9 – Prédiction du lieu des points critiques et des courbes de bulle et de rosée du système $CO_2(1)/tétraline(2)$. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) lieu des points critiques du système $CO_2/tétraline$. Les cinq lignes verticales matérialisent les cinq températures auxquelles sont tracés les diagrammes isothermes des figures (b) et (c). (b) système $CO_2(1)/tétraline(2)$ à 2 températures : $T_1 = 313,20K$ ($k_{ij} = 0,0980$), $T_2 = 344,25K$ ($k_{ij} = 0,0939$). (c) système $CO_2(1)/tétraline(2)$ à 3 températures : $T_1 = 373,20K$ ($k_{ij} = 0,0923$), $T_2 = 544,15K$ ($k_{ij} = 0,0985$), $T_3 = 664,65K$ ($k_{ij} = 0,109$).

IV.3.2 Extension du modèle PPR78 au groupe N_2

Le groupe N_2 constitue le groupe 13. Les paramètres d'interactions A_{13-i} et B_{13-i} ($i \in \llbracket 1,12 \rrbracket$), déterminés après ajustement sur les données d'équilibre de systèmes binaires $N_2/(2)$, où (2) représente des PNA ou du CO_2 , sont fournis dans le tableau II.4.

Le tableau ci-après donne les écarts moyens calculés entre le modèle et les points expérimentaux :

Ecart	Absolu	Relatif
$\overline{\Delta x_1}$	0,025	10 %
$\overline{\Delta y_1}$	0,012	7,4 %
$\overline{\Delta x_c}$	0,034	9,2 %
$\overline{\Delta P_c}$	23 bar	7,4 %

TABLE IV.6 – Écarts relatifs et absolus entre points de bulle, de rosée, critiques expérimentaux et calculés par le modèle PPR78 pour les systèmes binaires contenant N_2 avec des paraffines, naphthènes, aromatiques et du CO_2 .

Le tableau IV.7 récapitule les systèmes binaires pris en compte pour l'ajustement des paramètres d'interaction du groupe N_2 (les références des points expérimentaux sont données dans l'annexe IV.5.4).

Pour ce groupe, on disposait de 4095 points de bulle, 4328 points de rosée, 91 points critiques [cf. tableau IV.2]. Autrement dit, pour ce groupe, on recense environ deux fois moins de données que pour le groupe CO_2 .

La fonction objectif, calculée par l'équation (IV.8) vaut : $F_{obj} = 8,7 \%$.

Difficulté de représentation du comportement des mélanges N_2 /hydrocarbures

Tous les binaires $\{N_2(1) + \text{hydrocarbure}(2)\}$ développent, à l'exception du binaire N_2 /méthane, un D.E.P.G. de type III d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT. D'une part, ces comportements sont connus pour être généralement difficilement représentables à partir d'une équation d'état cubique. D'autre part, s'agissant des systèmes binaires contenant de l'azote, une difficulté supplémentaire se pose. Toutes les courbes de bulle et de rosée isothermes possèdent pour des températures supercritiques, au voisinage des pressions critiques des mélanges, des formes très singulières. Ceci est illustré par la figure IV.10.

La forme très plate du diagramme de phases au voisinage du point critique est difficile à représenter par une équation d'état cubique avec un k_{ij} ne dépendant que de la température. Sur la figure IV.10, plusieurs valeurs de k_{ij} sont testées avec l'équation de PENG-ROBINSON dans sa version de 1978 (PR78). Sur le panneau (b) de cette figure, la pression critique est exactement restituée par PR78 avec $k_{ij} = -0,03$. La courbe de rosée est alors très bien décrite ; en revanche les courbes de bulle expérimentale et calculée sont très différentes. La composition critique n'est pas bien restituée par le modèle dans ce cas. En augmentant la valeur de k_{ij} [voir figure IV.10(c), (d) et (e)], on diminue globalement les écarts entre les points de bulle expérimentaux et calculés.

Système binaire	Domaine de températures (K)	Domaine de pressions (bar)	Domaine de x_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Domaine de y_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Points de bulle (T, P, x_1)	Points de rosée (T, P, y_1)	Points critiques (T, P, x_1, c)	Références
N_2-CO_2	218,15-298,80	12,77-167,26	0,0010-0,4990	0,0020-0,8470	299	280	14	[b1-b19]
N_2-1	78,37-187,20	0,21- 50,68	0,0020-0,9947	0,0120-0,9970	775	697	12	[b20-b39,b126]
N_2-2	90,69-301,46	0,21- 134,17	0,0036-0,9957	0,0437-0,9998	366	535	4	[b3,b20,b21,b24,b34,b35,b37,b40-b49,b126]
N_2-3	173,15-365,20	0,83-219,18	0,0090-0,5500	0,0600-0,9965	143	376	3	[b1,b20,b40,b50-b54]
N_2-2m3	120,00-394,26	1,01-207,74	0,0050-0,4620	0,0900-0,9995	102	212	0	[b50,b55-b57]
N_2-4	153,15-410,93	1,58-290,00	0,0036-0,7000	0,0638-0,9993	208	245	1	[b2,b50,b58-b65]
N_2-22m3	211,40-293,60	31,10-833,00	0,0600-0,7750	0,7450-0,9540	81	30	14	[b66]
N_2-2m4	277,59-377,37	1,83-207,77	0,0010-0,4370	0,1630-0,9940	47	47	0	[b67]
N_2-5	172,00-447,90	2,50-1932,00	0,0022-0,8100	0,1035-0,9979	131	131	15	[b68-b71]
N_2-6	310,93-488,40	9,60-533,80	0,0111-0,7797	0,1316-0,9890	121	121	7	[b72,b73]
N_2-7	251,78-523,70	12,00-998,50	0,0080-0,8400	0,1186-0,9998	338	347	10	[b74-b84]
$N_2-224m5$	323,15-452,95	20,00-630,00	0,0267-0,7480	0,8490-0,9962	32	33	0	[b74,b85,b86]
N_2-8	293,25-543,50	20,50-509,80	0,0204-0,7908	0,1849-0,9975	99	78	4	[b78,b85,b87,b88]
$N_2-225m6$	298,15-373,15	66,17-85,62	-	0,9861-0,9992	0	9	0	[b89]
N_2-9	261,70-543,40	19,70-497,50	0,0255-0,7659	0,3639-0,9999	82	76	3	[b78,b81,b90]
N_2-10	263,15-563,10	1,01- 572,10	0,0012-0,8714	0,3473-0,9999	260	278	4	[b78,b86,b89,b91-b96,b127]
N_2-12	297,15-423,15	10,30-346,90	0,0143-0,3490	0,9958-1,0000	68	31	0	[b78,b89,b97-b99]
N_2-14	320,00-430,00	85,09-2020,04	0,1150-0,8010	-	40	0	0	[b100]
N_2-16	323,15-703,40	19,96-588,40	0,0380-0,8370	0,2624-0,9990	124	106	0	[b101-b103]
N_2-20	323,20-423,20	38,30-172,30	0,0610-0,2121	-	20	0	0	[b93]
N_2-B	288,15-473,15	23,20-1357,00	0,0116-0,7044	0,7044-0,9990	120	150	0	[b78,b104-b110]
N_2-mB	241,15-548,15	13,81-1000,00	0,0050-0,5000	0,0950-0,9999	112	128	0	[b78,b86,b111-b114]
N_2-14mB	360,00-440,00	53,93-1685,48	0,0506-0,7387	0,8015-0,9434	62	25	0	[b110]
N_2-13mB	313,20-584,60	11,50-1001,00	0,0190-0,3500	0,3771-0,9990	52	44	0	[b111,b115]
N_2-prB	313,20-473,20	6,00-396,70	0,0150-0,3600	0,9200-0,9994	24	34	0	[b116]
$N_2-135mB$	313,20-472,60	11,00-998,00	0,0180-0,3400	0,7800-0,9992	30	30	0	[b111]
N_2-BB	373,15-423,15	62,20-1559,46	0,0250-0,3007	-	24	0	0	[b109,b110]
N_2-tbuB	323,15-398,15	67,18-101,73	-	0,9925-0,9995	0	9	0	[b89]
N_2-1mBB	344,30-703,30	20,27-254,00	0,0120-0,2884	0,4684-0,9953	45	27	0	[b109,b117]
N_2-C5	366,40-410,20	13,63-312,83	0,0210-0,3740	0,6010-0,9030	31	31	0	[b118]
N_2-C6	366,50-433,15	17,53-275,93	0,0094-0,2906	0,7133-0,9721	53	18	0	[b109,b119,b120]
N_2-mC6	310,93-497,15	4,36-900,00	0,0050-0,8090	0,1110-0,9951	89	101	0	[b74,b79,b121,b122]
N_2-eC6	310,95-477,55	4,34-203,90	0,0049-0,3279	0,6141-0,9989	41	41	0	[b123]
N_2-prC6	313,60-472,90	20,20-997,00	0,0204-0,4590	0,8440-0,9991	33	33	0	[b124]
N_2-tet	463,60-662,80	20,74-255,60	0,0152-0,5734	0,4937-0,9886	25	25	0	[b125]
N_2-tCC6	344,30-410,90	37,40-145,70	0,0292-0,1105	-	18	0	0	[b109]
Total					4095	4328	91	

TABLE IV.7 – Description des systèmes binaires de la banque de données du groupe N_2

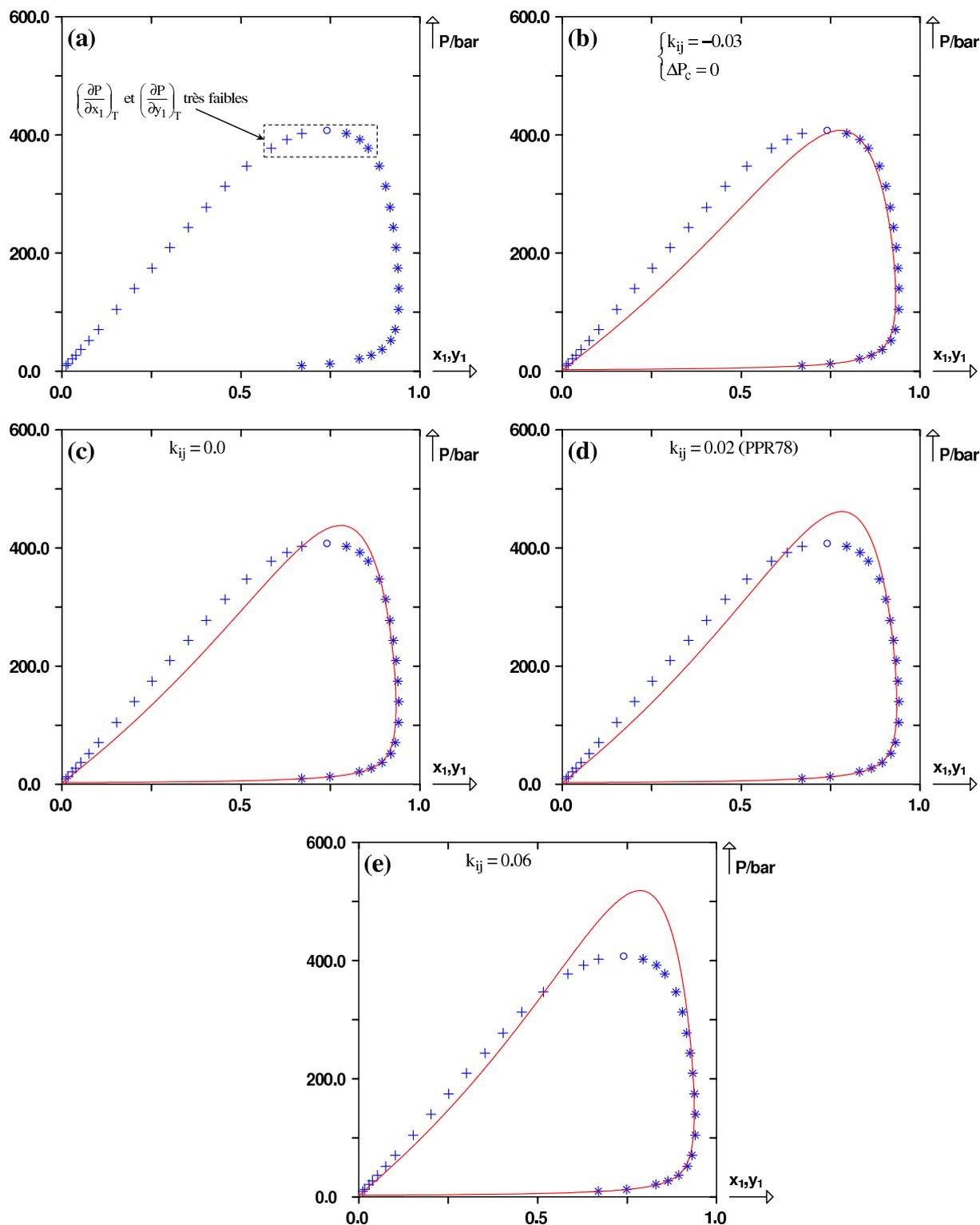


FIGURE IV.10 – Courbes de bulle et de rosée du système $N_2(1)/n$ -hexane(2) à la température $T = 377,9 \text{ K}$, calculées à partir de l'équation d'état de PENG-ROBINSON en donnant diverses valeurs au k_{ij} . (+), points de bulle expérimentaux, (*), points de rosée expérimentaux, (O), points critiques expérimentaux. Traits continus : courbes calculées avec PPR78. (a) points expérimentaux. (b) $k_{ij} = -0,03$. (c) $k_{ij} = 0,0$. (d) $k_{ij} = 0,02$. (e) $k_{ij} = 0,06$.

La courbe de rosée reste quant à elle, bien calculée. Cependant, au voisinage du point critique expérimental, on observe des écarts très importants. Plus le k_{ij} augmente et plus la pression critique calculée s'éloigne de la valeur expérimentale. On peut également remarquer que, quelle que soit la valeur de k_{ij} , la composition critique calculée reste à peu près la même et PPR78 semble donc incapable de restituer cette composition correctement.

Remarque :

L'incapacité des équations d'état cubiques à représenter avec précision ce type de comportement ne saurait a priori être levée en modifiant la fonction $a(T)$ des corps purs dans l'équation d'état. A titre d'exemple, on fournit sur la figure IV.11 les graphes correspondant à l'utilisation des fonctions $a(T)$ de TWU-BLUCK-CUNNINGHAM-COON et de SOAVE (voir paragraphe II.3) avec l'équation PR78. Quelle que soit la valeur de k_{ij} et quelle que soit la fonction $a(T)$ des corps purs utilisée, on peut constater que les modèles ne représentent pas correctement les domaines diphasiques au voisinage des points critiques.

Suite à ces constatations, un choix entre deux orientations s'est donc imposé pour déterminer les paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ de PPR78 :

- soit on choisit de parfaitement restituer la presque totalité de la courbe de bulle et de dégrader fortement la pression critique,
- soit on choisit de mieux restituer la pression critique quitte à dégrader un peu la prédiction de la courbe de bulle.

C'est cette deuxième option qui a été retenue pour mettre au point le modèle PPR78. On peut illustrer ce choix par l'exemple de la figure IV.10(d) : $k_{ij} = -0,02$ correspond à la valeur de k_{ij} estimée par PPR78 pour le binaire $\{N_2 + n\text{-hexane}\}$ à une température $T = 377,9 \text{ K}$. Il s'agit d'une situation médiane entre le cas de la figure IV.10(b) où la pression critique est parfaitement restituée, et celui de la figure IV.10(e) où la majeure partie de la courbe de bulle est prédite avec précision.

Concrètement, pour effectuer les ajustements des paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ et aboutir aux valeurs correspondant à ce compromis, un poids plus important a été exceptionnellement donné aux points critiques dans la fonction objectif :

$$F_{obj} = \frac{F_{obj,bulle} + F_{obj,rosée} + k \cdot F_{obj,comp \text{ crit}} + k \cdot F_{obj,pres \text{ crit}}}{n_{bulle} + n_{rosée} + 2k \cdot n_{crit}}, \quad \text{avec } k > 1 \quad (\text{IV.15})$$

N.B. : concernant les systèmes utilisés pour ajuster les paramètres d'interaction du groupe N_2 , il n'y a pas de données azéotropiques.

Au final, c'est donc un compromis entre la restitution de la pression critique et celle de la courbe de bulle qui a été choisi.

Les résultats graphiques des ajustements sont présentés dans les paragraphes suivants.

Etude des mélanges $N_2/n\text{-alcane}$

Le binaire $\{N_2 + \text{méthane}\}$ possède un comportement de type I d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT. Comme expliqué auparavant, PPR78 est en général parfaitement capable de prédire ce type de comportement pour des températures et des pressions allant du domaine subcritique au domaine supercritique. Ceci est confirmé par les figures IV.12(a) et IV.12(b). Le lieu des points critiques [panneau (b)] est très bien reproduit ce qui indique que le modèle est fiable. Pour ce système, le k_{ij} varie peu avec la température. En dehors de ce binaire, tous les systèmes $\{N_2 + n\text{-alcane}\}$ sont de type III.

Ce comportement peut être imputé à la très grande dissymétrie entre les molécules (on rappelle

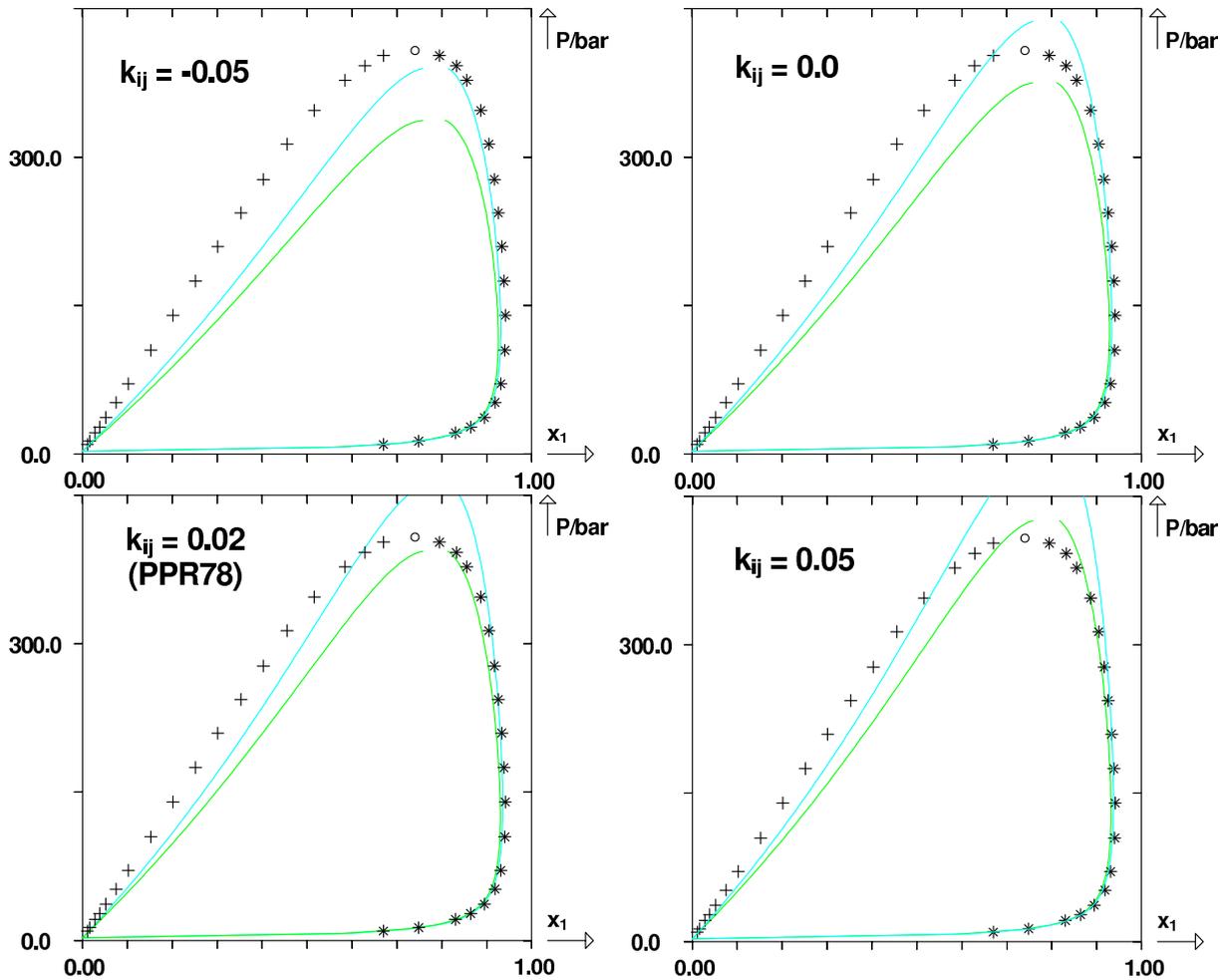


FIGURE IV.11 – Courbes de bulle et de rosée du système $N_2(1)/n\text{-hexane}(2)$ à la température $T = 377,9 \text{ K}$, calculées à partir du logiciel PRO/II, en utilisant l'équation d'état de PENG-ROBINSON avec soit la fonction $a(T)$ des corps purs de SOAVE, soit la fonction $a(T)$ des corps purs de TWU-BLACK-CUNNINGHAM-COON. (+), points de bulle expérimentaux, (*), points de rosée expérimentaux, (O), points critiques expérimentaux. Courbe bleue : calculée avec l'équation de PENG-ROBINSON et la fonction $a(T)$ des corps purs de SOAVE avec k_{ij} constant, courbe verte : calculée avec l'équation de PENG-ROBINSON et la fonction $a(T)$ des corps purs de TWU-BLACK-CUNNINGHAM-COON avec k_{ij} constant. (a) $k_{ij} = -0,05$. (b) $k_{ij} = 0,0$. (c) $k_{ij} = 0,02$ (dans ce cas, la courbe bleue correspond à PPR78). (d) $k_{ij} = 0,05$.

que $T_{c,N_2} = 126,2 \text{ K} \ll T_{c,C_2H_6} = 305,3 \text{ K}$). Par expérience, les diagrammes de type III sont toujours moins bien prédits par les équations d'état cubiques que ceux de types I ou II. Ceci se vérifie par exemple sur le système $\{N_2 + \text{éthane}\}$, représenté sur les figures IV.12(c), (d) et (e). Pour ce système, les points relativement éloignés en pression du point critique semblent plutôt bien reproduits. Au voisinage du point critique, il est certain que le modèle PPR78 tend à surestimer les pressions de bulle et de rosée.

D'autres binaires $\{N_2 + n\text{-alcane}\}$ sont représentés sur les figures IV.13 et IV.14. Pour tous ces systèmes, le k_{ij} diminue lorsque la température augmente. Les lieux des points critiques sur les figures IV.12(e), IV.13(c), IV.13(f) et IV.14(c) sont prédits par PPR78 assez précisément. Il peut d'ailleurs être constaté que le modèle semble garder la même précision, quelle que soit la longueur de l'alcane. Sur tous les diagrammes isothermes représentés, les pressions au voisinage du point

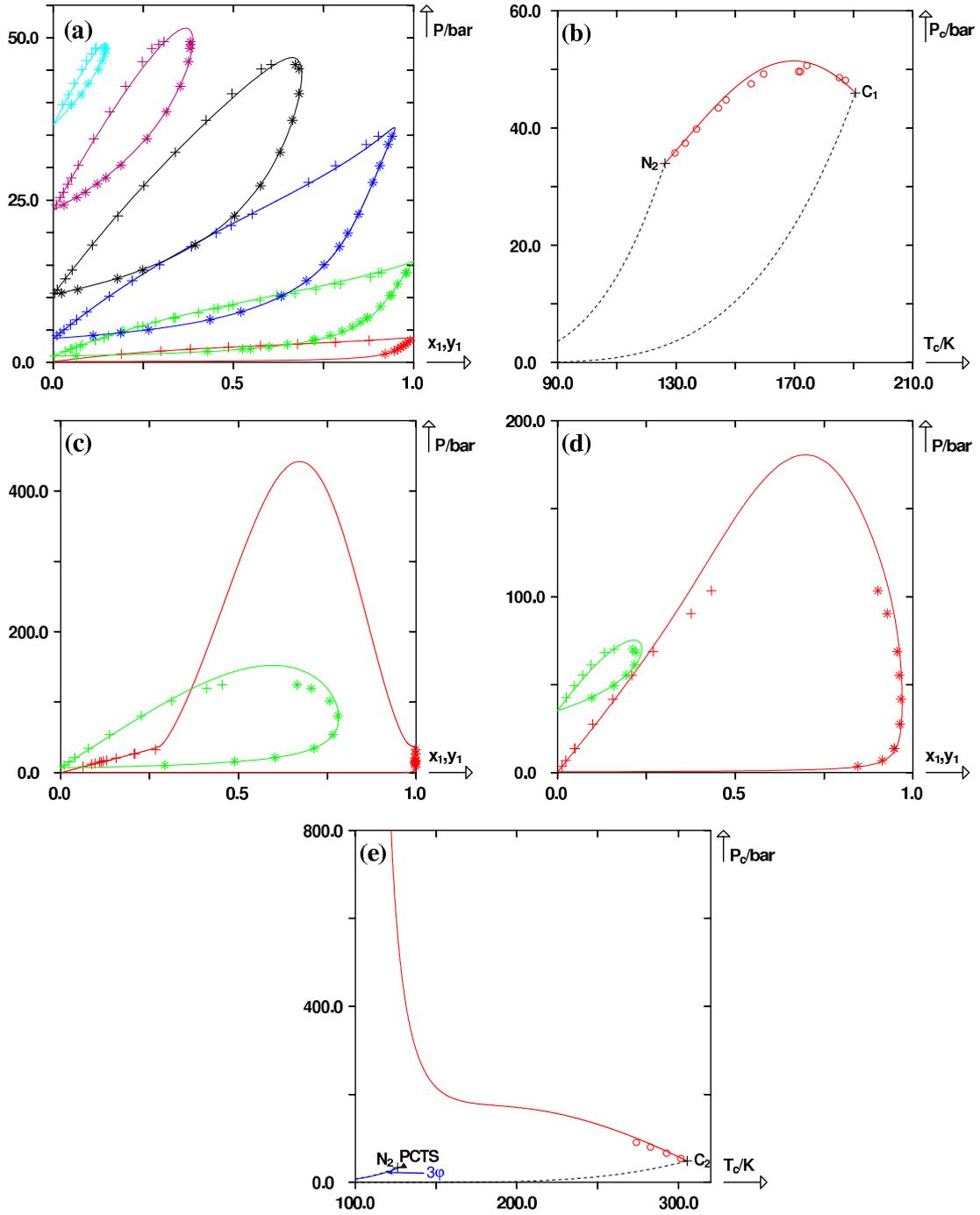


FIGURE IV.12 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques pour les systèmes binaires $\{N_2 + \text{méthane}\}$ et $\{N_2 + \text{éthane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $N_2(1)/\text{méthane}(2)$ à 6 températures : $T_1 = 90,68 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0314$), $T_2 = 110,93 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0326$), $T_3 = 130,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0338$), $T_4 = 150,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0349$), $T_5 = 170,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0360$), $T_6 = 183,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0367$). (b) lieu des points critiques du système $N_2/\text{méthane}$. (c) système $N_2(1)/\text{éthane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 129,72 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0535$), $T_2 = 230,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0362$). (d) système $N_2(1)/\text{éthane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 172,04 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0453$), $T_2 = 290,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0278$). (e) lieu des points critiques du système $N_2/\text{éthane}$.

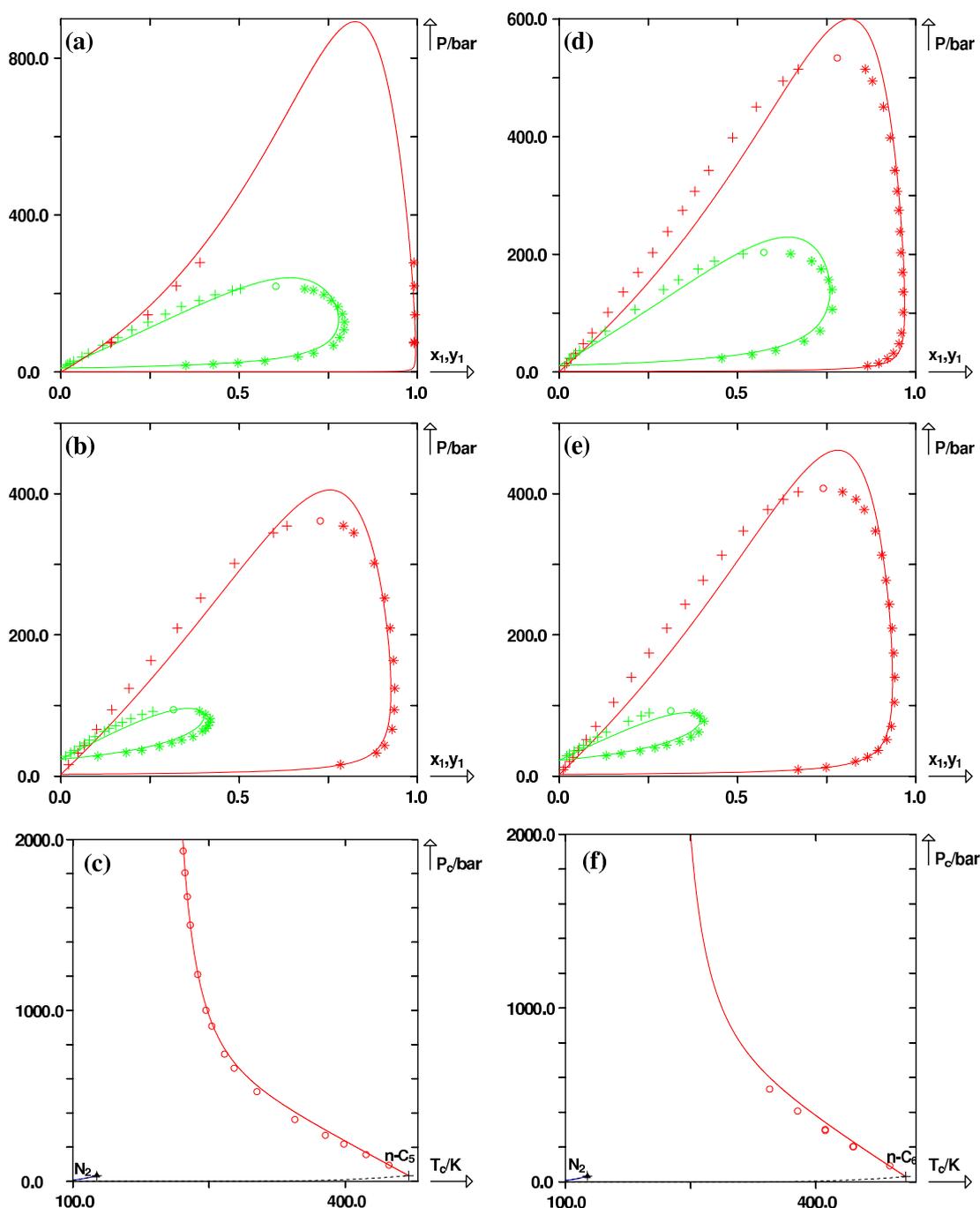


FIGURE IV.13 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques de deux systèmes binaires $\{N_2 + n\text{-alcane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $N_2(1)/n\text{-pentane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 255,40 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0557$), $T_2 = 398,30 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,00511$). (b) système $N_2(1)/n\text{-pentane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 344,30 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0154$), $T_2 = 447,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0235$). (c) lieu des points critiques du système $N_2/n\text{-pentane}$. (d) système $N_2(1)/n\text{-hexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 344,60 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0330$), $T_2 = 444,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,00474$). (e) système $N_2(1)/n\text{-hexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 377,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0200$), $T_2 = 488,40 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0207$). (f) lieu des points critiques du système $N_2/n\text{-hexane}$.

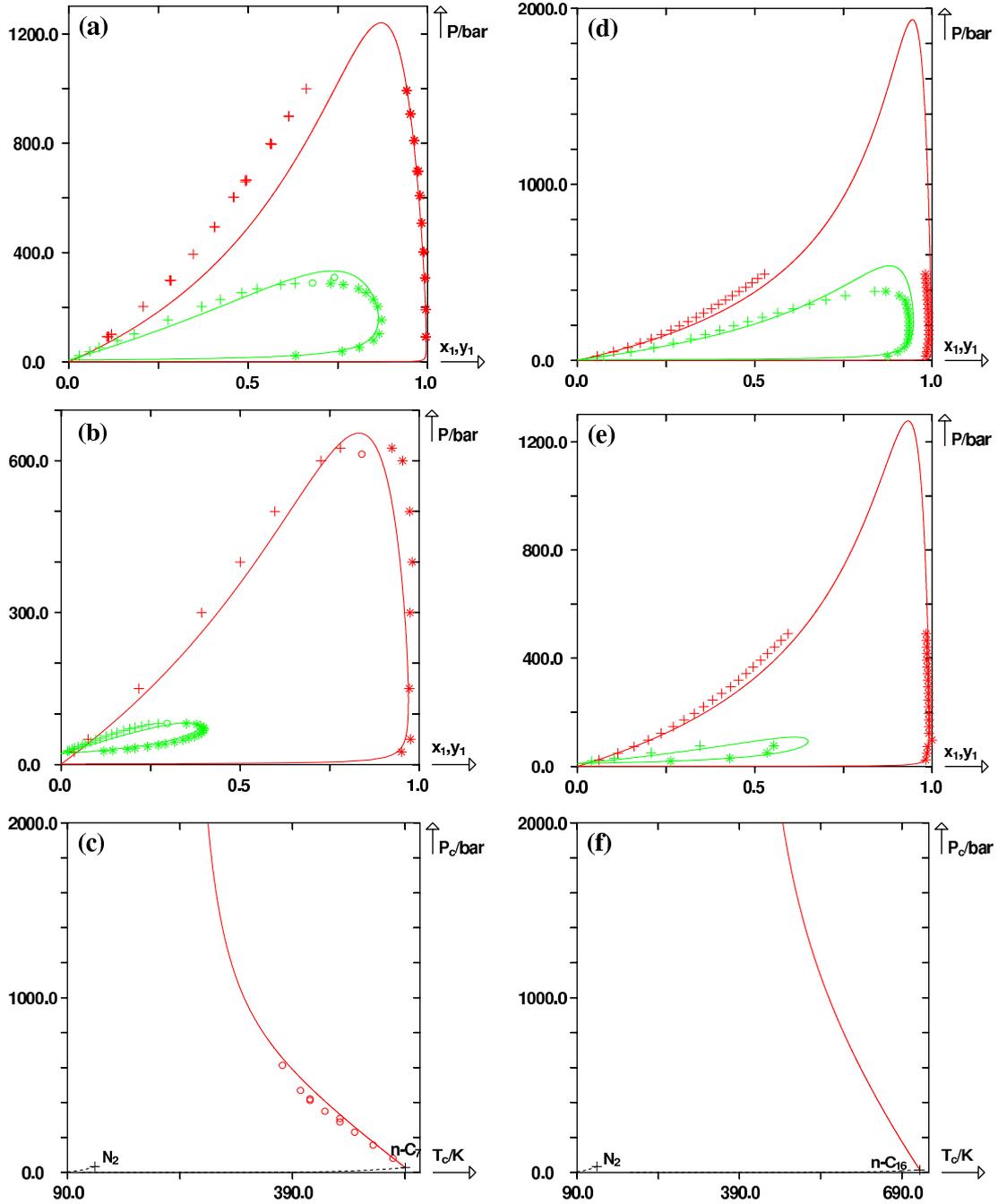


FIGURE IV.14 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques de deux systèmes binaires $\{N_2 + n\text{-alcane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $N_2(1)/n\text{-heptane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 305,45 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0658$), $T_2 = 452,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,00853$). (b) système $N_2(1)/n\text{-heptane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 376,35 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0362$), $T_2 = 523,70 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0168$). (c) lieu des points critiques du système $N_2/n\text{-heptane}$. (d) système $N_2(1)/n\text{-hexadecane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 473,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,101$), $T_2 = 623,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0665$). (e) système $N_2(1)/n\text{-hexadecane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 523,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0894$), $T_2 = 703,40 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0466$). (f) lieux des points critiques du système $N_2/n\text{-hexadecane}$.

critique sont surestimées par notre modèle.

Etude des mélanges N_2 /alcane ramifié

La banque de données constituée ne contient que cinq binaires $\{N_2 + \text{alcane ramifié}\}$. Comme avec les alcanes linéaires, ces systèmes sont de type III. On retrouve par conséquent ce même phénomène de surestimation des pressions de bulle et de rosée au voisinage du point critique de mélange (voir figure IV.15). Les résultats sont cependant globalement satisfaisants.

Etude des mélanges N_2 /molécule aromatique

Seuls 9 binaires contenant du N_2 et un composé aromatique sont répertoriés dans notre base de données. Sur les 916 points expérimentaux d'équilibre liquide-vapeur disponibles, il n'y a aucun point critique et la plupart des données décrivent les basses pressions. La détermination des six paramètres d'interaction ($3 A_{k\ell}$ et $3 B_{k\ell}$) permettant de représenter ces systèmes est donc extrêmement difficile. Sur les diagrammes présentés sur la figure IV.16, on retrouve les mêmes problèmes que ceux rencontrés précédemment. On notera que tous les binaires en question possèdent un comportement de type III.

Pour tous ces systèmes, le k_{ij} est une fonction décroissante de la température, positif à faible température puis devenant négatif à haute température.

Etude des mélanges N_2 /cycloalcane

Le cas des cycloalcanes est similaire à celui des composés aromatiques (voir figure IV.17). Il existe peu de données (sept systèmes binaires et 539 points expérimentaux). Aucun point critique n'a été mesuré sur ces systèmes. Encore une fois, tous les binaires possèdent un comportement de type III. k_{ij} est là encore une fonction décroissante de la température.

Etude des mélanges N_2/CO_2

Pour ce système binaire, il existe de nombreuses données (593 points expérimentaux dont quelques points critiques). Bien que ce système soit de type III, la modélisation par PPR78 s'avère assez satisfaisante. Ce système est représenté sur la figure IV.18. La fonction objectif calculée à partir de l'équation (IV.8) vaut 4,41 % ce qui représente à peu près moitié moins que la valeur de la fonction objectif calculée sur la totalité de la base de données du groupe N_2 . Au voisinage de T_{c,CO_2} , le comportement du binaire est parfaitement reproduit par PPR78. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce point, le modèle surestime de plus en plus les pressions critiques.

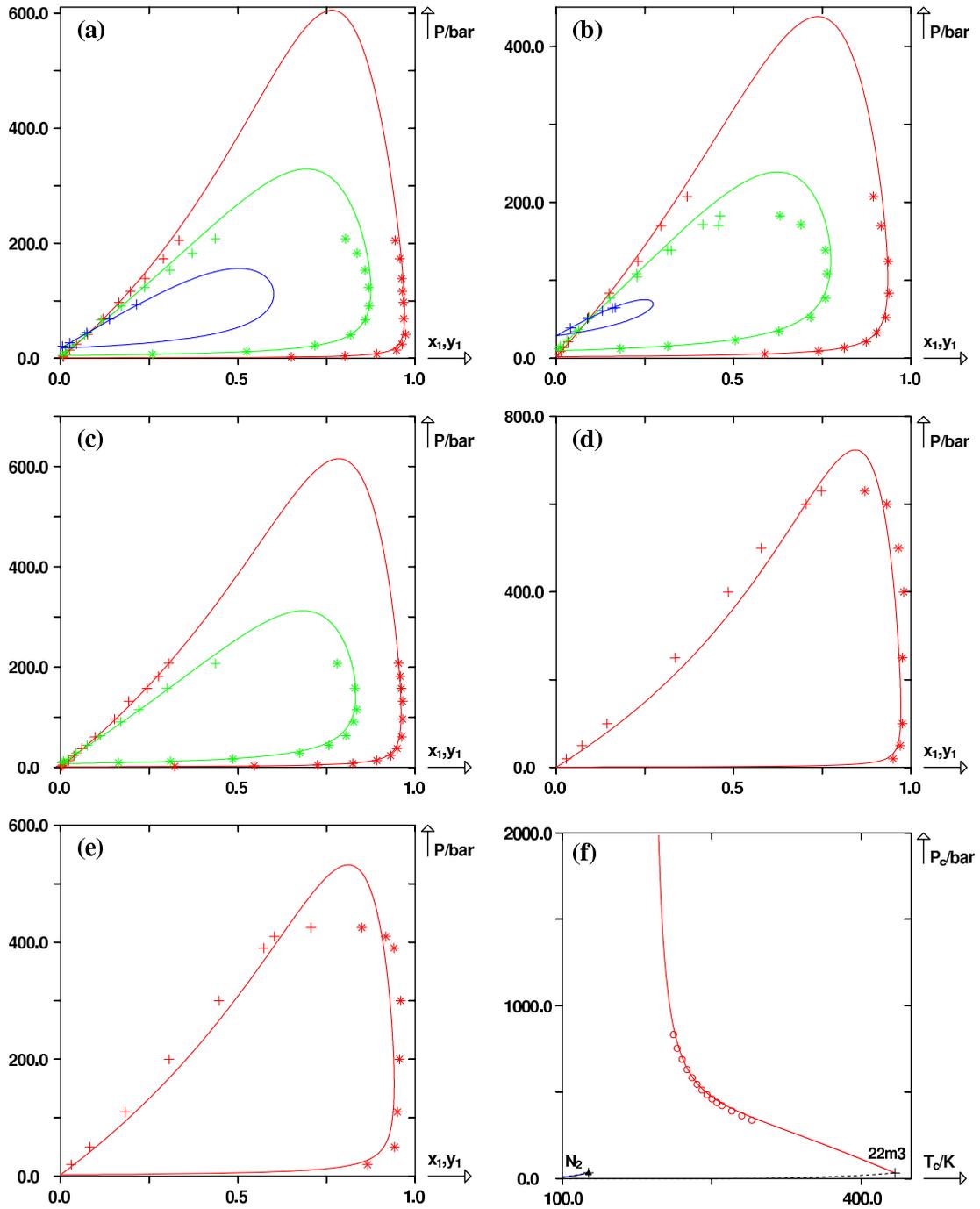


FIGURE IV.15 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques de trois systèmes binaires $\{N_2 + \text{alcane ramifié}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (O) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) système $N_2(1)/2\text{-méthylpropane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 255,37\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,113$), $T_2 = 310,87\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,105$), $T_3 = 366,32\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0993$). (b) système $N_2(1)/2\text{-méthylpropane}(2)$ à 3 températures : $T_1 = 283,21\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,109$), $T_2 = 338,71\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,102$), $T_3 = 394,26\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0964$). (c) système $N_2(1)/2\text{-méthylbutane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 310,82\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0956$), $T_2 = 377,37\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0837$). (d) système $N_2(1)/2,2,4\text{-triméthylpentane}(2)$ à $T = 376,45\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0887$). (e) système $N_2(1)/2,2,4\text{-triméthylpentane}(2)$ à $T = 413,15\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0806$). (f) lieu des points critiques du système $N_2/2,2\text{-diméthylpropane (22m3)}$.

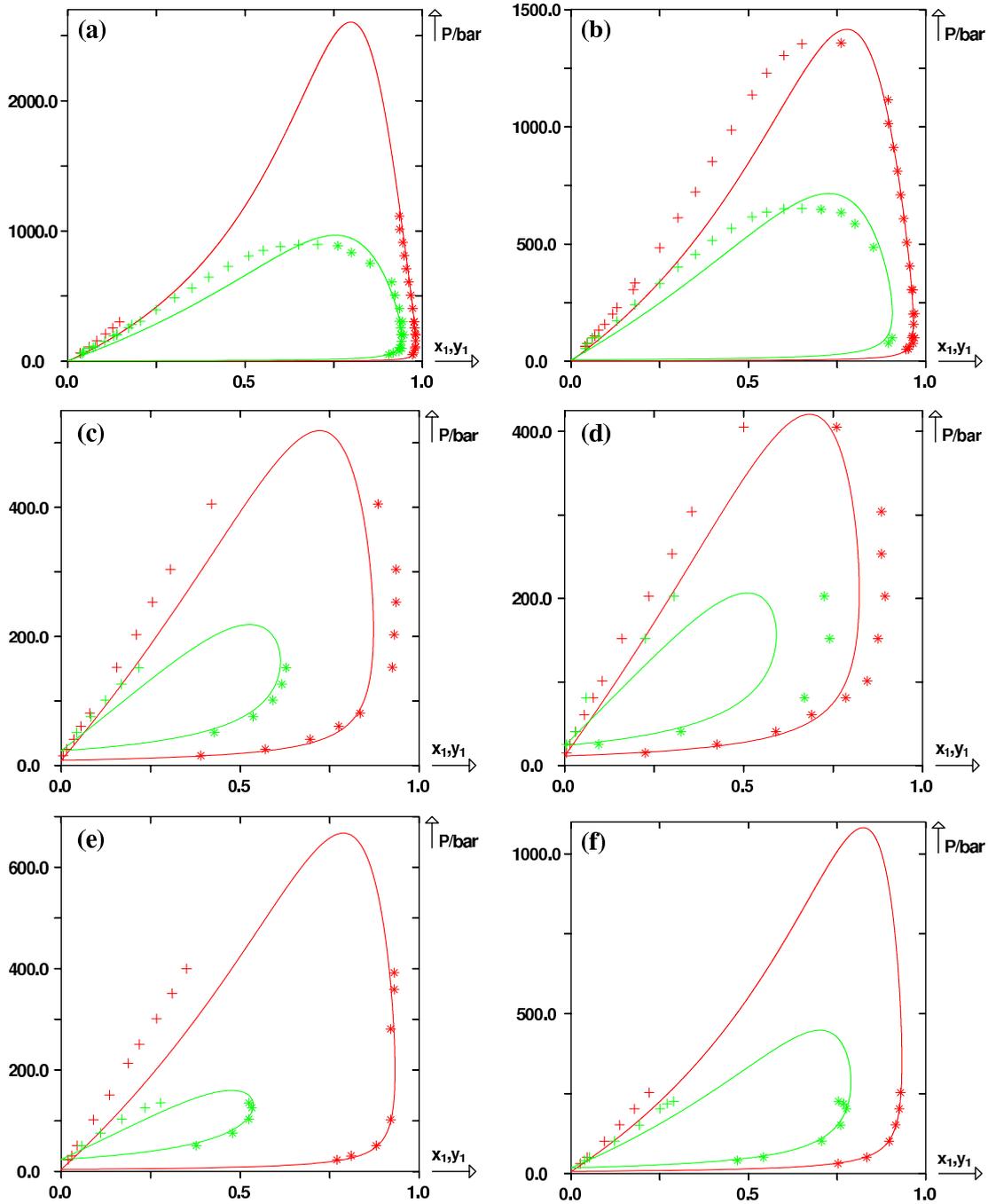


FIGURE IV.16 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée de quatre systèmes binaires $\{N_2 + \text{molécule aromatique}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) système $N_2(1)/\text{benzène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 348,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0612$), $T_2 = 398,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,00358$). (b) système $N_2(1)/\text{benzène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 373,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0314$), $T_2 = 423,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0230$). (c) système $N_2(1)/\text{toluène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 478,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0696$), $T_2 = 545,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,123$). (d) système $N_2(1)/\text{toluène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 498,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0860$), $T_2 = 548,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,125$). (e) système $N_2(1)/\text{méta-xylène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 472,60 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0643$), $T_2 = 584,60 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,140$). (f) système $N_2(1)/1\text{-méthyl-naphtalène}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 624,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0802$), $T_2 = 703,30 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,144$).

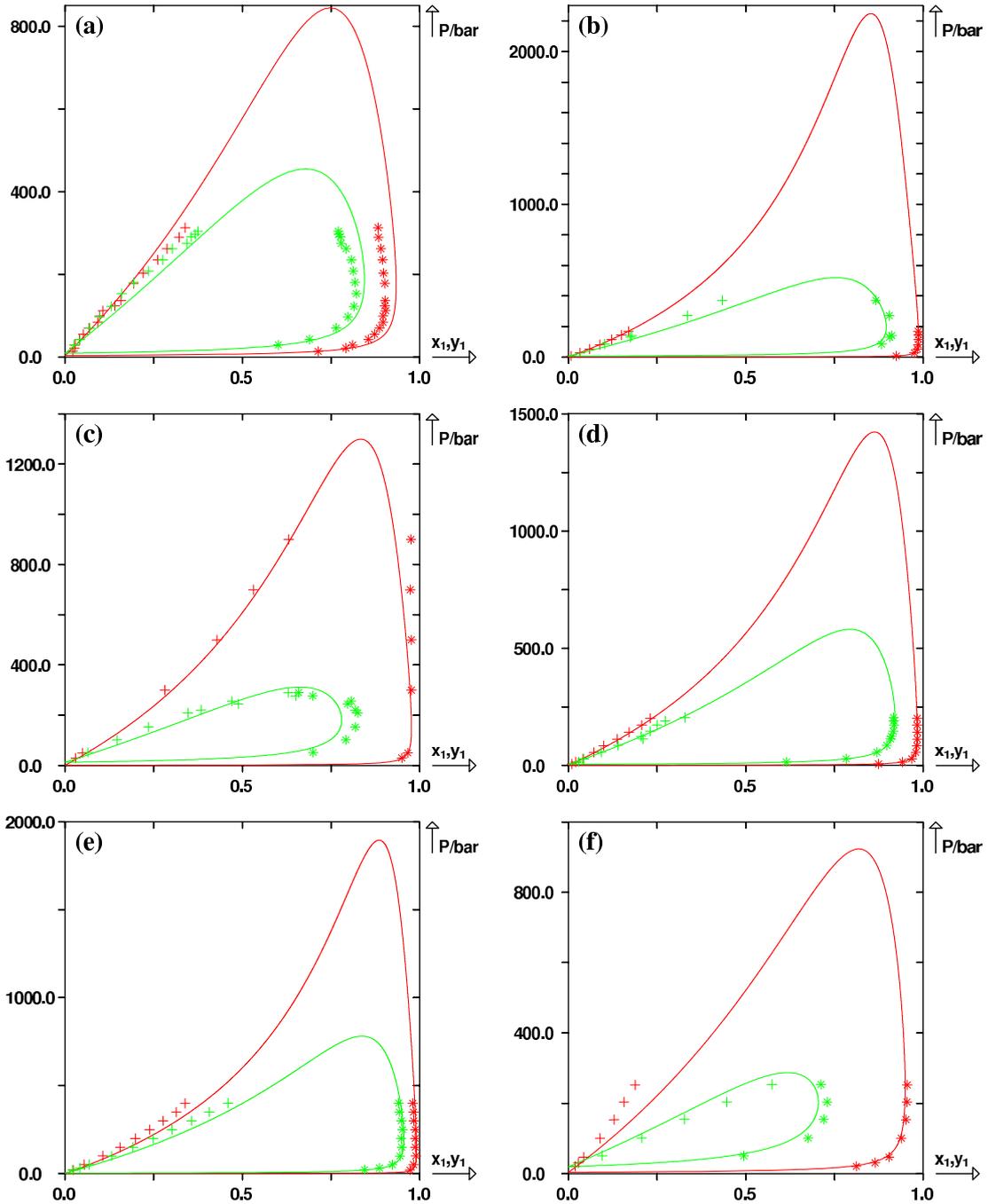


FIGURE IV.17 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée de cinq systèmes binaires $\{N_2 + \text{cycloalkane}\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) système $N_2(1)/\text{cyclopentane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 366,40 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0733$), $T_2 = 410,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0183$). (b) système $N_2(1)/\text{méthylcyclohexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 352,59 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,118$), $T_2 = 453,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0185$). (c) système $N_2(1)/\text{méthylcyclohexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 376,45 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0914$), $T_2 = 497,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0190$). (d) système $N_2(1)/\text{éthylcyclohexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 394,25 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,101$), $T_2 = 477,55 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0286$). (e) système $N_2(1)/n\text{-propylcyclohexane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 393,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,106$), $T_2 = 472,90 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0384$). (f) système $N_2(1)/\text{tétraline}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 544,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,144$), $T_2 = 662,80 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,253$).

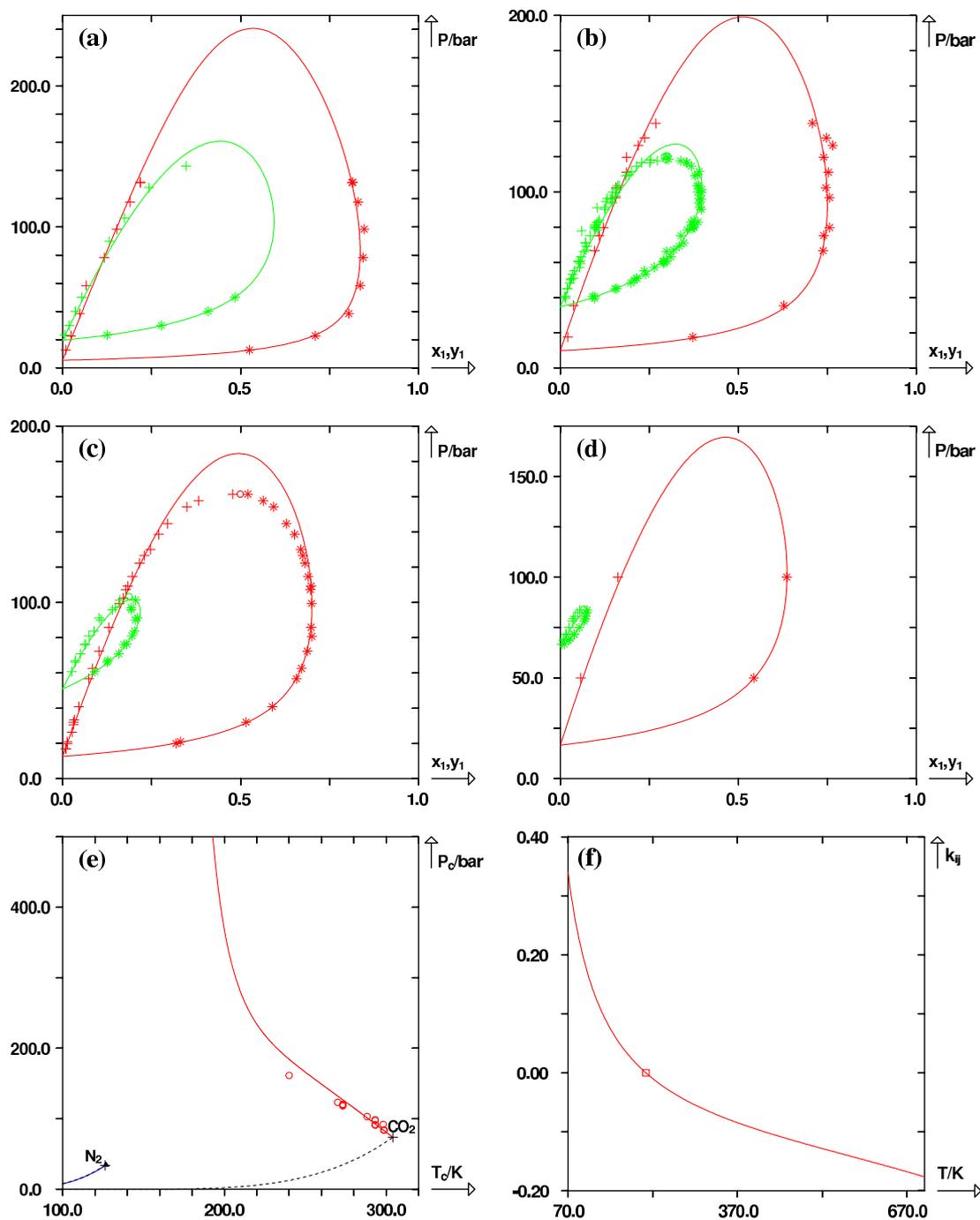


FIGURE IV.18 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée et du lieu des points critiques du système binaire $\{N_2 + CO_2\}$ à partir du modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux, (○) points critiques expérimentaux. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Lignes pointillées : courbes de vaporisation des constituants purs. (a) $T_1 = 218,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,00856$) et $T_2 = 253,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0325$). (b) $T_1 = 232,85 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0194$) et $T_2 = 273,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0437$). (c) $T_1 = 240,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0242$) et $T_2 = 288,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0514$). (d) $T_1 = 248,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0294$) et $T_2 = 298,80 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0564$). (e) lieu des points critiques. (f) k_{ij} vs. température (le carré indique la température à laquelle $k_{ij} = 0$).

Comparaison entre divers modèles prédictifs

En 2007, JANISH et al. [26] ont publié des mesures sur les systèmes $\{N_2 + \text{méthane}\}$, $\{N_2 + \text{éthane}\}$ et $\{\text{méthane} + \text{éthane}\}$. Pour modéliser leurs résultats, ils ont utilisé les méthodes prédictives⁷ VTPR⁸ [27–29] et PSRK⁹ [30–32].

Concomitamment, Fernando GARCÍA-SÁNCHEZ, chercheur mexicain ayant effectué beaucoup de mesures d'équilibre liquide-vapeur sur les systèmes binaires $\{N_2 + n\text{-alcane}\}$ [33–36] a accepté de nous communiquer les résultats de ses dernières mesures, non encore publiées, sur le système $\{N_2 + n\text{-décane}\}$ [37]. Ces mesures n'ont bien entendu pas été prises en compte pour l'ajustement des paramètres d'interactions entre groupes A_{13-1} , A_{13-2} , B_{13-1} et B_{13-2} .

En utilisant toutes ces nouvelles données, nous avons alors pu tester la fiabilité de notre modèle PPR78 et le comparer aux modèles VTPR et PSRK. Les résultats de cette étude ont donné lieu à une publication [38].

► Etude des mesures de JANISCH et al. :

Quelques données de JANISCH et al. [26] ainsi que leur représentation par le modèle PPR78 figurent sur le graphe ci-après.

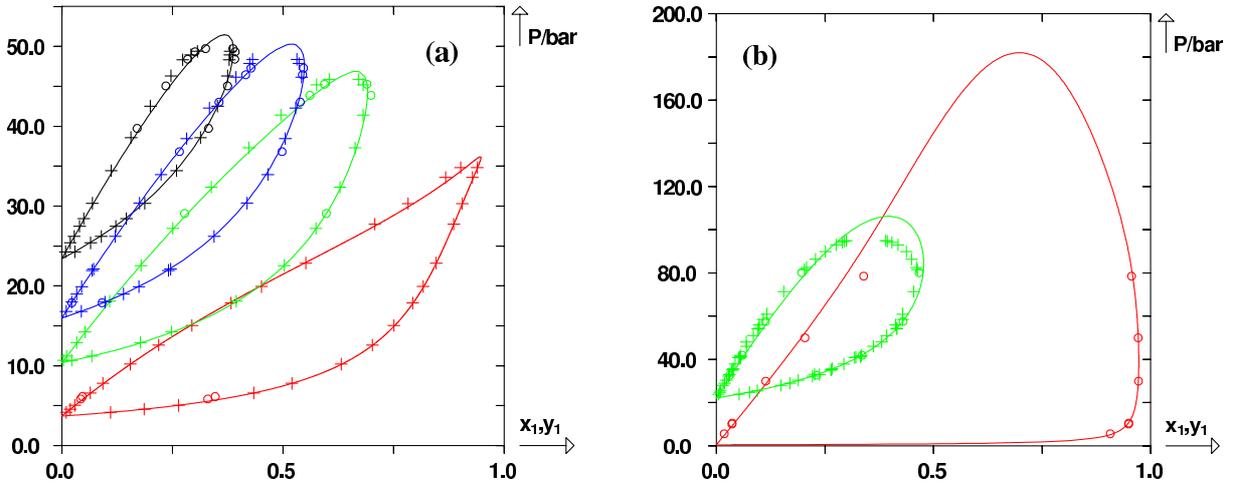


FIGURE IV.19 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée pour deux systèmes binaires $N_2(1)/\text{méthane}(2)$ et $N_2(1)/\text{éthane}(2)$ en utilisant le modèle PPR78. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) système $N_2(1)/\text{méthane}(2)$ à 4 températures : $T_1 = 130,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0338$), $T_2 = 150,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0349$), $T_3 = 160,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0354$), $T_4 = 170,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0360$). (+) points expérimentaux de KIDNAY et al. [39], (O) points expérimentaux de JANISCH et al. [26]. (b) système $N_2(1)/\text{éthane}(2)$ à 2 températures : $T_1 = 170,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0456$) et $T_2 = 270,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0305$). (+) points expérimentaux de GUPTA et al. [40] et BROWN et al. [41], (O) points expérimentaux de JANISCH et al. [26].

Cette figure est la réplique exacte de celle proposée par JANISCH et al. dans [26] à l'exception près du modèle choisi pour représenter les données, qui dans leur cas est VTPR.

JANISCH et al. ont fabriqué une banque de données contenant leurs mesures expérimentales ainsi

7. appelées « Group Contribution Equation Of State » (GCEOS) en anglais.

8. « Volume Translated PENG-ROBINSON equation of state » en anglais.

9. « Predictive SOAVE-REDLICH-KWONG equation of state » en anglais.

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

que quelques points d'équilibre liquide-vapeur issus de la littérature¹⁰ (que nous possédions déjà dans notre propre banque de données). Pour chaque système, ils ont alors calculé en utilisant les modèles prédictifs VTPR et PSRK, un écart relatif moyen $\frac{\Delta P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}}$ entre les pressions de bulle expérimentales et calculées ainsi que l'écart absolu moyen $\overline{\Delta y_1}$ sur la composition de la phase vapeur. En utilisant exactement la même banque de données que JANISCH et al., nous avons alors pu comparer PPR78 aux modèles PSRK et VTPR. Les résultats de cette étude se trouvent dans le tableau IV.8.

	PPR78		PSRK		VTPR	
	$\Delta P_{\text{bulle}}\%$	$\overline{\Delta y_1}$	$\Delta P_{\text{bulle}}\%$	$\overline{\Delta y_1}$	$\Delta P_{\text{bulle}}\%$	$\overline{\Delta y_1}$
$N_2 + CH_4$	1,5	0,004	1,1	0,005	1,2	0,005
$N_2 + C_2H_6$	8,2	0,006	11,2	0,011	9,4	0,009
$CH_4 + C_2H_6$	1,8	0,004	3,7	0,008	2,2	0,006

TABLE IV.8 – Comparaison de la capacité des 3 modèles PPR78, PSRK et VTPR à prédire des données d'équilibre liquide-vapeur (les valeurs en gras mettent en évidence les plus petites déviations en pression et en composition de la phase vapeur, pour un système donné).

Ces résultats prouvent que le modèle PPR78 prédit les données d'équilibre avec plus de précision (en particulier dans la région critique) que les deux autres modèles dans presque 100 % des cas.

► Etude des mesures de F. GARCÍA-SÁNCHEZ :

Les mesures effectuées par F. GARCÍA-SÁNCHEZ couvrent le domaine 344 K – 563 K et décrivent l'ensemble de la gamme de composition. Ces données, qui n'ont pas été utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions entre groupes, couvrent une gamme de températures plus large que celle des données expérimentales du binaire $\{N_2 + n\text{-décane}\}$ utilisées pour ajuster les paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$.

Les résultats de la modélisation sont donnés sur les figures IV.20 et IV.21.

On retrouve bien entendu sur ces diagrammes les mêmes problèmes de surestimation de la pression critique des mélanges que précédemment. La fonction objectif calculée à partir de l'équation (IV.8) sur l'ensemble de ces points vaut : $F_{obj} = 8,79 \%$, valeur sensiblement identique à celle obtenue sur l'ensemble de la banque de données du groupe azote (8,65 %).

Dans le tableau ci-dessous, on donne les écarts $\overline{\Delta x_1}$, $\overline{\Delta y_1}$, $\overline{\Delta x_{c,1}}$, $\overline{\Delta P_c}$ (définis en début de chapitre) entre points expérimentaux et calculés par les modèles PPR78 et PSRK.

Modèles	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta x_{c,1}}$	$\overline{\Delta P_c}/bar$	$\overline{\Delta P_c}(\%)$
PPR78	0,0354	0,0099	0,0563	86,2	22,1 %
PSRK	0,0159	0,0100	0,0598	116	28,2 %

TABLE IV.9 – Comparaison de la capacité des modèles PPR78 et PSRK à prédire des données d'équilibre liquide-vapeur du binaire $N_2/n\text{-décane}$.

Concernant les écarts sur les compositions de la phase liquide, PSRK est environ deux fois plus précis que PPR78. En revanche, concernant l'estimation de la pression critique, PPR78 est

10. pour plus de détails concernant ces points, se référer à [26].

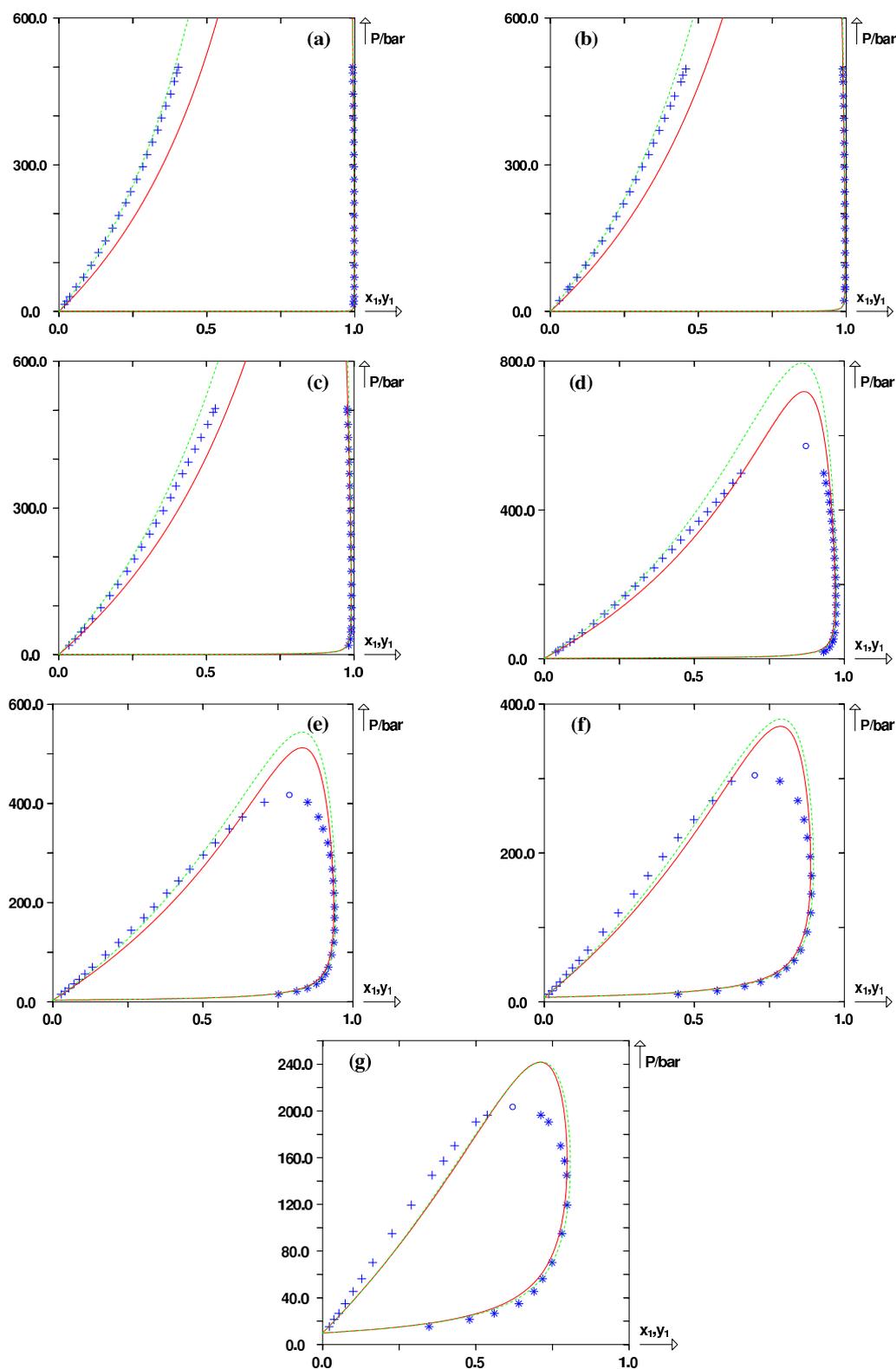


FIGURE IV.20 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée du système binaire $N_2(1)/n$ -décane(2) en utilisant les modèles PSRK et PPR78. Trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. Ligne pointillée : courbe prédite par le modèle PSRK. (+), point de bulle, (*), point de rosée, (O), point critique expérimental. (a) $T_1 = 344,60K$ ($k_{ij} = 0,0878$). (b) $T_2 = 377,40K$ ($k_{ij} = 0,0751$). (c) $T_3 = 410,90K$ ($k_{ij} = 0,0633$). (d) $T_4 = 463,70K$ ($k_{ij} = 0,0463$). (e) $T_5 = 503,00K$ ($k_{ij} = 0,0341$). (f) $T_6 = 533,50K$ ($k_{ij} = 0,0246$). (g) $T_7 = 563,10K$ ($k_{ij} = 0,0153$).

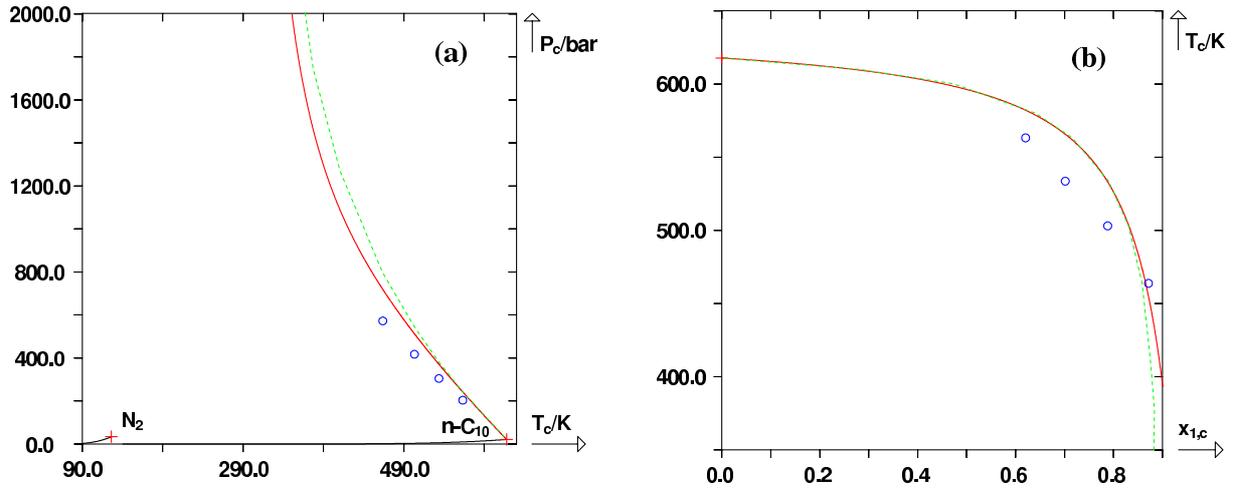


FIGURE IV.21 – Prédiction du lieu des points critiques du système $N_2(1)/n$ -décane(2). Trait continu : courbe prédite par PPR78. Ligne pointillée : courbe prédite par PSRK. (○) point critique expérimental. (a) Pression critique vs. Température critique. (b) Température critique vs. Composition critique en azote.

bien meilleur que PSRK. Les écarts sur les compositions des phases vapeur et critiques sont sensiblement identiques.

Ces différences observées sont à rattacher aux problèmes inhérents à la représentation des systèmes binaires contenant de l'azote avec des équations d'état cubiques. Le dilemme, on le rappelle, consiste à choisir de représenter correctement la courbe de bulle quitte à dégrader fortement la zone critique (option retenue par les auteurs du modèle PSRK) ou à choisir de mieux représenter la zone critique au risque de dégrader de la prédiction de la courbe de bulle (option retenue pour PPR78).

Résultats sur des systèmes ternaires contenant de l'azote

Afin de tester la capacité prédictive de PPR78 sur les systèmes multiconstituants, nous nous sommes intéressés aux deux systèmes ternaires $\{N_2(1) + CH_4(2) + C_2H_6(3)\}$ et $\{CH_4(1) + N_2(2) + n$ -décane(3) $\}$. Concernant le premier de ces systèmes ternaires, il existe 346 points de bulle et de rosée expérimentaux dans la littérature [42–48] qui peuvent être comparés à ceux prédits par PPR78. Pour le second, 174 points de bulle et de rosée [49] peuvent être utilisés.

Pour effectuer les comparaisons, pour chaque couple de points de bulle et de rosée expérimentaux à la température T et à la pression P , on se place à la composition médiane entre celle de la phase liquide et celle de la phase vapeur : $\bar{x} = \frac{1}{2}(x_1 + y_1 ; x_2 + y_2 ; x_3 + y_3)$. On effectue alors un calcul de flash à T , P et \bar{x} . Ensuite les compositions de bulle et de rosée expérimentales et calculées par le flash peuvent être comparées. Pour ce faire, on définit les grandeurs suivantes :

$$\overline{\delta x_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} |x_1^{\text{exp}} - x_1^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{bulle}}}, \quad \overline{\delta x_2} = \frac{\sum_{i=2}^{n_{\text{bulle}}} |x_2^{\text{exp}} - x_2^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{bulle}}}, \quad \overline{\delta x_3} = \frac{\sum_{i=3}^{n_{\text{bulle}}} |x_3^{\text{exp}} - x_3^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{bulle}}} \quad (\text{IV.16})$$

$$\overline{\delta y_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} |y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{rosée}}}, \quad \overline{\delta y_2} = \frac{\sum_{i=2}^{n_{\text{rosée}}} |y_2^{\text{exp}} - y_2^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{rosée}}}, \quad \overline{\delta y_3} = \frac{\sum_{i=3}^{n_{\text{rosée}}} |y_3^{\text{exp}} - y_3^{\text{calc}}|_i}{n_{\text{rosée}}} \quad (\text{IV.17})$$

n_{bulle} et $n_{\text{rosée}}$ sont resp. les nombres de points de bulle et de rosée expérimentaux.

Le tableau IV.10 donne les valeurs numériques des quantités que l'on vient de définir, calculées sur l'ensemble de la banque de données des systèmes ternaires.

Les figures IV.22 et IV.23 donnent un aperçu des résultats obtenus à l'aide de représentations des équilibres des mélanges ternaires dans des triangles équilatéraux.

Système	$\overline{\delta x_1}$	$\overline{\delta x_2}$	$\overline{\delta x_3}$	$\overline{\delta y_1}$	$\overline{\delta y_2}$	$\overline{\delta y_3}$	n_{bulle}	$n_{\text{rosée}}$
$\{N_2(1) + CH_4(2) + C_2H_6(3)\}$	0,0123	0,0499	0,0549	0,0061	0,0057	0,0085	346	346
$\{CH_4(1) + N_2(2) + n\text{-décane}(3)\}$	0,0137	0,0080	0,0111	0,0041	0,0064	0,0068	174	174

TABLE IV.10 – Capacité du modèle PPR78 à prédire des données d'équilibre liquide-vapeur de deux ternaires contenant de l'azote.

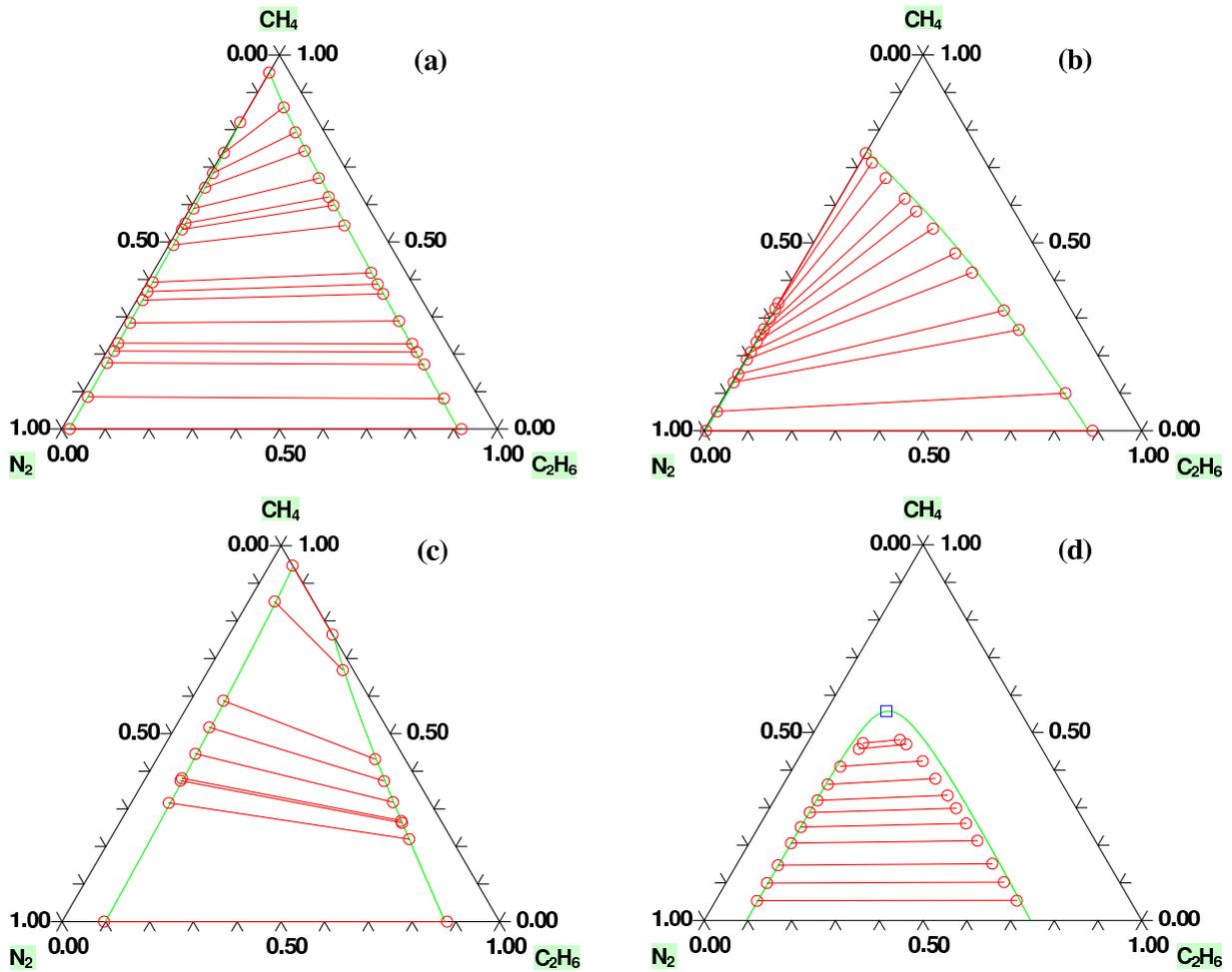


FIGURE IV.22 – Prédiction des diagrammes de phases du ternaire $\{N_2(1) + CH_4(2) + C_2H_6(3)\}$. Traits continus : courbes prédites par PPR78. Lignes rouges encadrées par deux cercles : lignes d'équilibre liquide-vapeur expérimentales. (\square), point critique de mélange calculé. (a) $T = 160\text{ K}$ et $P = 20\text{ bar}$. (b) $T = 140\text{ K}$ et $P = 20\text{ bar}$. (c) $T = 200\text{ K}$ et $P = 40\text{ bar}$. (d) $T = 200\text{ K}$ et $P = 80\text{ bar}$.

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

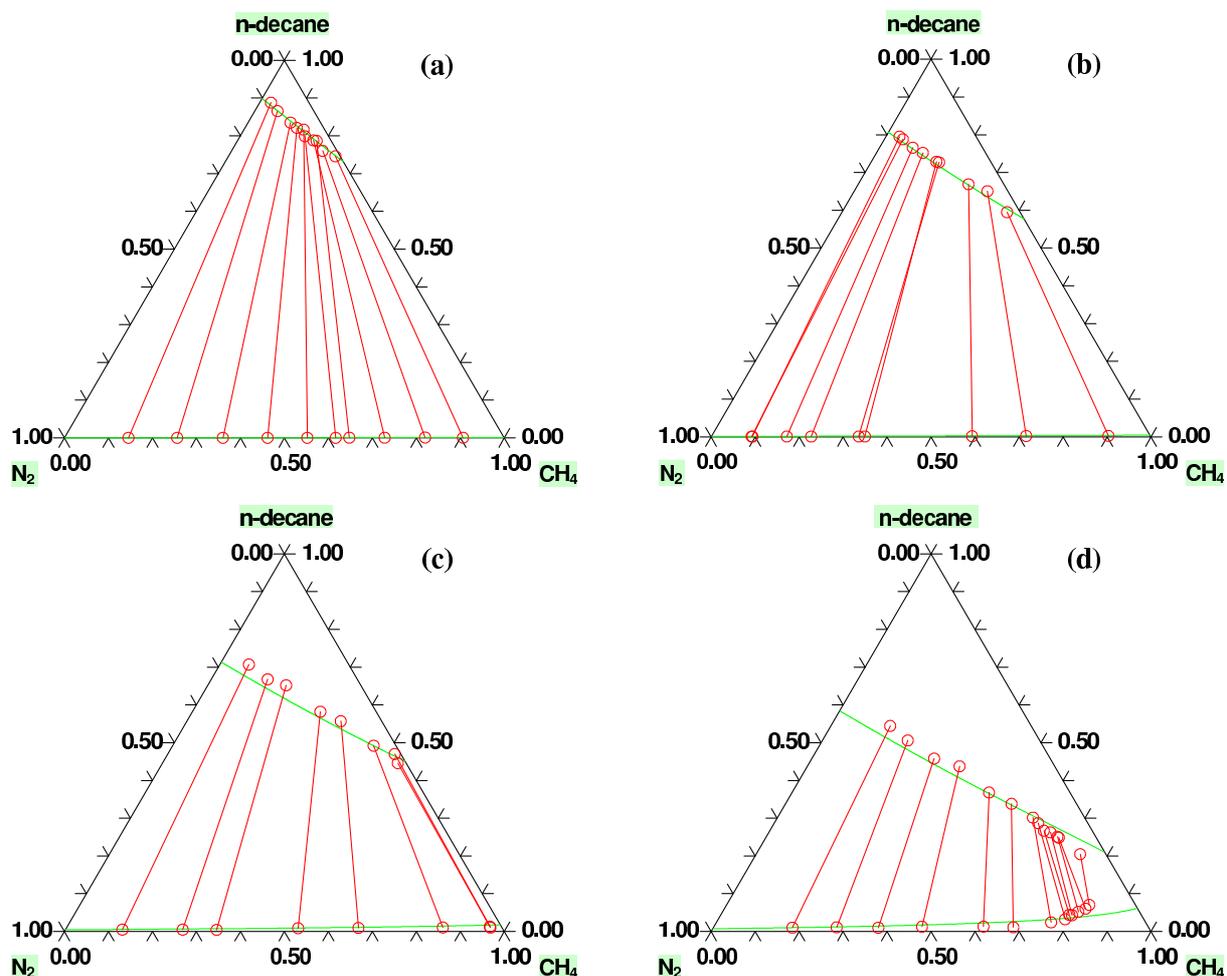


FIGURE IV.23 – Prédiction des diagrammes de phases du ternaire $\{CH_4(1) + N_2(2) + n\text{-décane}(3)\}$. Traits continus : courbes prédites par PPR78. Lignes rouges encadrées par deux cercles : lignes d'équilibre liquide-vapeur expérimentales. (a) $T = 310,93\text{ K}$ et $P = 68,95\text{ bar}$. (b) $T = 344,26\text{ K}$ et $P = 137,90\text{ bar}$. (c) $T = 377,59\text{ K}$ et $P = 206,84\text{ bar}$. (d) $T = 377,59\text{ K}$ et $P = 344,74\text{ bar}$.

Comme indiqué dans le tableau IV.10, toutes les déviations entre PPR78 et les points expérimentaux sont inférieures à 1 % exceptées celles de la phase liquide du ternaire $\{N_2(1) + CH_4(2) + C_2H_6(3)\}$ qui peuvent avoisiner les 5 %. On peut donc considérer que PPR78 représente les équilibres de ces systèmes ternaires de manière très satisfaisante.

IV.3.3 Extension du modèle PPR78 au groupe H₂S

Le groupe H_2S est le groupe 14. Les paramètres d'interactions A_{14-i} et B_{14-i} ($i \in \llbracket 1,13 \rrbracket$), déterminés après ajustement sur les données d'équilibre de systèmes binaires $H_2S/(2)$, où (2) représente des PNA, CO_2 ou N_2 sont fournis dans le tableau II.4. Le tableau ci-après donne les écarts moyens calculés entre le modèle et les points expérimentaux :

Ecart	Absolu	Relatif
$\overline{\Delta x_1}$	0,025	10 %
$\overline{\Delta y_1}$	0,015	7,7 %
$\overline{\Delta x_c}$	0,029	9,7 %
$\overline{\Delta P_c}$	2,7 bar	3,0 %

TABLE IV.11 – Ecarts relatifs et absolus entre points de bulle, de rosée, critiques expérimentaux et calculés par le modèle PPR78 pour les systèmes binaires contenant H_2S avec des paraffines, naphthènes, aromatiques, CO_2 ou N_2 .

Le tableau IV.12 récapitule les systèmes binaires pris en compte pour l'ajustement des paramètres d'interaction du groupe H_2S (les références des points expérimentaux sont données dans l'annexe IV.5.5).

Pour ce groupe, on disposait de 2299 points de bulle, 1561 points de rosée, 63 points critiques [cf. tableau IV.2].

La fonction objectif, calculée par l'équation (IV.8) vaut : $F_{obj} = 9,2 \%$.

Cette valeur de la fonction objectif est plus importante que celles des fonctions objectif des précédents groupes. La raison principale vient de la non consistance de certaines données de la littérature. Comme nous le verrons par la suite, certaines données mesurées par des auteurs différents sont en conflit direct. A moins d'effectuer ses propres expériences, il est impossible de trancher entre les auteurs. Il devient alors extrêmement difficile de mettre au point une méthode de contributions de groupes précise puisque les paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ sont alors, bien malgré nous, ajustés sur des données peu fiables. La fonction objectif prend donc en compte des écarts entre les points calculés par PPR78 et des points expérimentaux tantôt précis, tantôt peu fiables, ce qui fait par conséquent augmenter sa valeur plus notablement qu'à l'accoutumée.

Etude des mélanges H_2S/n -alcane

Le système binaire {méthane + H_2S } est le seul de cette série à présenter un comportement de type III d'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT. Comme nous l'avons déjà vu auparavant, ce type de comportement est généralement difficile à représenter avec précision à partir d'une équation d'état cubique et d'un k_{ij} ne dépendant que de la température. Ceci est particulièrement vrai à faible température, dans la région critique, lorsque la pente du lieu des points critiques est extrêmement raide. Cependant, toutes les données disponibles ne couvrent que les basses pressions (i.e. éloignées des pressions critiques), domaine qui est généralement plus facile à modéliser.

Système binaire	Domaine de températures (K)	Domaine de pressions (bar)	Domaine de x_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Domaine de y_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Points de bulle (T, P, x_1)	Points de rosée (T, P, y_1)	Points critiques ($T, P, x_{1,c}$)	Références
N_2-H_2S	200,15-344,26	3,34-207,05	0,0004-0,1610	0,1080-0,9873	71	76	0	[c1-c3]
CO_2-H_2S	224,82-366,65	6,89-89,97	0,0090-0,9670	0,0350-0,9690	177	176	10	[c4-c6]
1- H_2S	188,70-366,48	0,48-145,30	0,0007-0,6000	0,0117-0,9690	215	237	9	[c7-c14]
2- H_2S	199,93-360,39	0,65-83,93	0,0085-0,9741	0,0888-0,9703	128	124	6	[c15-c17]
H_2S-3	182,33-367,05	0,17-81,60	0,0090-0,9960	0,0400-0,9740	369	254	20	[c14,c18-c23]
H_2S-2m3	277,65-398,15	2,07-88,87	0,0048-0,9988	0,0093-0,9989	83	83	6	[c24-c26]
H_2S-4	182,33-418,15	0,06-78,74	0,0099-0,9916	0,0195-0,9820	276	56	5	[c14,c18,c24]
$H_2S-22m3$	323,15-413,15	5,58-74,53	0,0100-0,9980	0,0340-0,9990	28	28	2	[c27]
H_2S-2m4	323,15-413,15	3,10-83,77	0,0090-0,9930	0,0710-0,9960	33	33	2	[c27]
H_2S-5	223,17-444,26	0,17-89,63	0,0062-0,9733	0,0559-0,9930	202	53	0	[c14,c28]
H_2S-6	288,15-422,65	1,01-75,45	0,0230-0,9140	0,1840-0,9874	29	25	0	[c29,c30]
H_2S-7	310,90-477,59	1,60-95,49	0,0177-0,9270	0,1040-0,9970	66	69	0	[c31,c32]
$H_2S-224m5$	323,15-473,15	2,39-16,58	0,0246-0,2598	-	19	0	0	[c33]
H_2S-8	288,15-303,15	1,01-1,01	0,0393-0,0508	-	4	0	0	[c30]
H_2S-9	310,93-477,59	1,37-27,65	0,0419-0,2088	0,5449-0,9975	15	15	0	[c34]
H_2S-10	277,59-523,15	1,01-133,42	0,0181-0,9940	0,9000-0,9990	98	44	3	[c30,c33,c35]
H_2S-12	288,15-434,40	1,01-56,75	0,0267-0,9020	-	39	0	0	[c30,c36]
H_2S-13	323,15-523,15	2,02-11,23	0,0187-0,3047	-	25	0	0	[c33]
H_2S-14	288,15-343,15	1,01-1,01	0,0284-0,0615	-	6	0	0	[c30]
H_2S-15	422,60-422,60	11,30-91,00	0,1670-0,7610	0,9975-0,9987	5	5	0	[c29]
H_2S-16	298,15-523,15	1,01-74,14	0,0205-0,8780	-	54	0	0	[c30,c33,c37]
H_2S-20	323,10-423,30	4,04-76,74	0,0669-0,9080	-	28	0	0	[c38]
H_2S-B	304,30-422,65	1,02-98,00	0,0339-0,9360	0,4370-0,9966	46	24	0	[c29,c39]
H_2S-mB	310,93-477,59	2,03-115,76	0,0310-0,9540	0,3520-0,9990	27	27	0	[c31]
$H_2S-13mB$	310,90-477,60	1,46-131,20	0,0206-0,9888	0,5592-0,9997	29	29	0	[c40]
H_2S-prB	313,20-473,50	3,95-129,70	0,0930-0,9210	0,7870-0,9999	25	25	0	[c41]
$H_2S-135mB$	310,90-477,60	1,31-137,50	0,0280-0,9953	0,6247-0,9999	44	44	0	[c36,c40]
H_2S-C6	283,16-422,65	0,20-94,95	0,0020-0,8900	0,4770-0,9895	48	24	0	[c29,c42]
H_2S-mC6	310,90-477,60	2,50-94,53	0,0290-0,9700	0,4110-0,9990	29	29	0	[c43]
H_2S-eC6	310,93-477,59	1,70-125,00	0,0163-0,9841	0,3444-0,9998	28	28	0	[c44]
$H_2S-prC6$	310,93-477,59	1,77-130,52	0,0418-0,9832	0,6356-0,9998	35	35	0	[c44]
$H_2S-ivrC6$	310,93-477,59	1,12-29,65	0,0389-0,1937	0,5779-0,9970	18	18	0	[c34]
Total					2299	1561	63	

TABLE IV.12 – Description des systèmes binaires de la banque de données du groupe H_2S

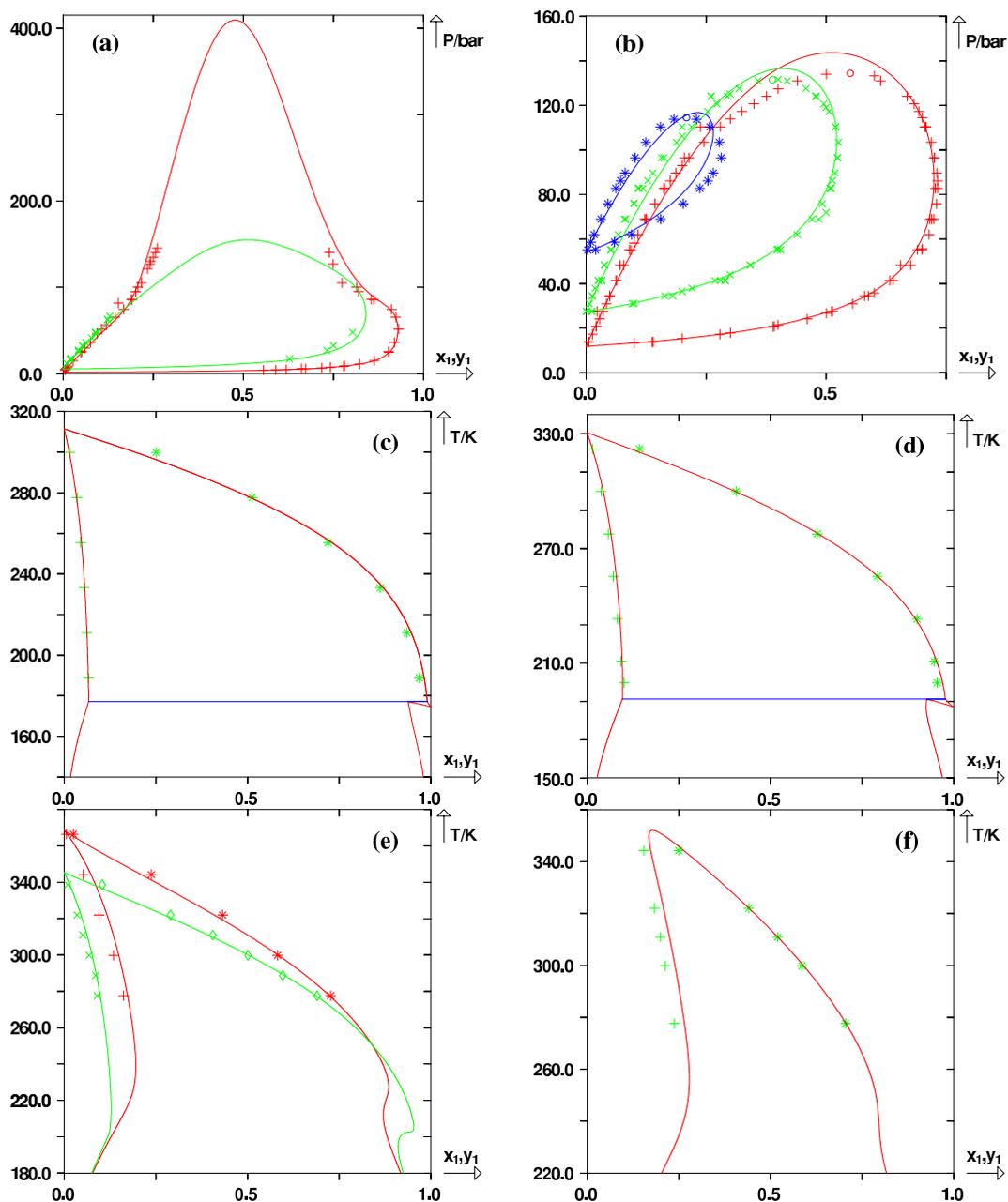


FIGURE IV.24 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée du système {méthane(1) + $H_2S(2)$ } à partir du modèle PPR78. Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78. (a) Diagrammes isothermes aux deux températures : $T_1 = 223,15\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0899$), $T_2 = 252,00\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0828$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 223,15\text{ K}$ (+) et $T_2 = 252,00\text{ K}$ (×). (b) diagrammes isothermes aux trois températures : $T_1 = 277,60\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0776$), $T_2 = 310,90\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0719$), $T_3 = 344,30\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0674$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 277,60\text{ K}$ (+), à $T_2 = 310,90\text{ K}$ (×), et à $T_3 = 344,30\text{ K}$ (*); points critiques expérimentaux (○). (c) $P = 27,58\text{ bar}$, (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. (d) $P = 41,37\text{ bar}$, (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux. (e) diagrammes isobares aux deux pressions $P = 55,16\text{ bar}$ et $P = 82,74\text{ bar}$, (+) points de bulle expérimentaux à $P = 55,16\text{ bar}$, (*) points de rosée expérimentaux à $P = 55,16\text{ bar}$, (×) points de bulle expérimentaux à $P = 82,74\text{ bar}$, (◇) points de rosée expérimentaux à $P = 82,74\text{ bar}$. (f) $P = 110,32\text{ bar}$, (+) points de bulle expérimentaux, (*) points de rosée expérimentaux.

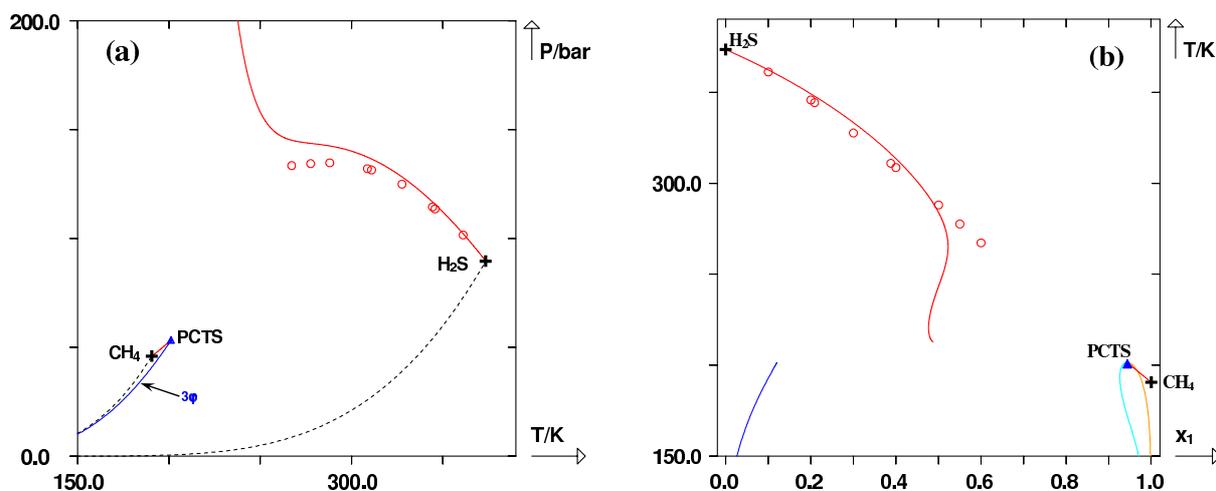


FIGURE IV.25 – Prédiction du G.P.E.D. du système {méthane(1) + $H_2S(2)$ } à partir du modèle PPR78 dans les plans (P, T) et (T, x_1) . Trait continu rouge : lieu des points critiques prédit. Traits continus bleu foncé, bleu clair et orange : lignes triphasiques prédites. Lignes pointillées : courbes de pression de vapeur saturante. (+), points critiques des constituants purs. (\blacktriangle), point critique terminal supérieur calculé. (\circ), points critiques expérimentaux. (\oplus), points critiques des corps purs.

Pour cette raison, ce système est bien représenté par PPR78 (voir figures IV.24 et IV.25). Le paramètre d'interaction binaire décroît avec la température.

Les mélanges H_2S/n -alcane (pour $n \geq 2$) ont un comportement de type I ou II (ceci se vérifie au moins jusque $n = 20$). Alors que ces systèmes sont généralement assez simples à représenter, la fonction objectif qui leur est associée est un peu supérieure à 10 %, ce qui peut paraître étonnant. En effet, les figures IV.26 et IV.27 montrent par exemple que les systèmes H_2S /éthane et H_2S /propane sont parfaitement modélisés par PPR78. Certains phénomènes assez délicats à représenter comme de l'azéotropie critique ou un point critique hyperbolique à minimum en température semblent très bien reproduits par notre modèle.

Pour expliquer la raison principale de la valeur élevée de la fonction objectif, il faut se reporter au graphique IV.28 : de nombreux auteurs ont effectué des mesures expérimentales d'équilibre liquide-vapeur sur des systèmes identiques dans des conditions similaires. En confrontant ces différentes mesures, on peut observer des différences assez notables entre les points des différents auteurs, différences qui ne relèvent pas de l'incertitude expérimentale. Lorsque les données expérimentales manquent de cohérence entre elles, ajuster des paramètres sur ces données devient une tâche extrêmement délicate. Il est en effet impossible de discriminer les différentes mesures. Dans le doute, nous avons donc été contraints de considérer toutes les données expérimentales disponibles pour ajuster nos paramètres y compris les séries non cohérentes entre elles dont nous savions pertinemment qu'au moins l'une d'entre elles aurait dû être rejetée.

Sur les graphes de la figures IV.28, une grande dispersion existe entre les mesures des différents auteurs et le modèle PPR78 semble souvent chercher un compromis entre ces mesures.

La figure IV.29 montre que pour d'autres systèmes H_2S/n -alcane, les prédictions restent satisfaisantes, même si certains diagrammes isothermes calculés manquent de précision au voisinage du point critique de mélange. Ce manque de précision induit également une augmentation de la fonction objectif. Comme expliqué auparavant, le modèle possède parfois des difficultés à représenter les zones diphasiques au voisinage des points critiques. Afin de bien comprendre pourquoi PPR78 rencontre ces difficultés, on utilise l'exemple du système $H_2S(1)/n$ -pentane(2)

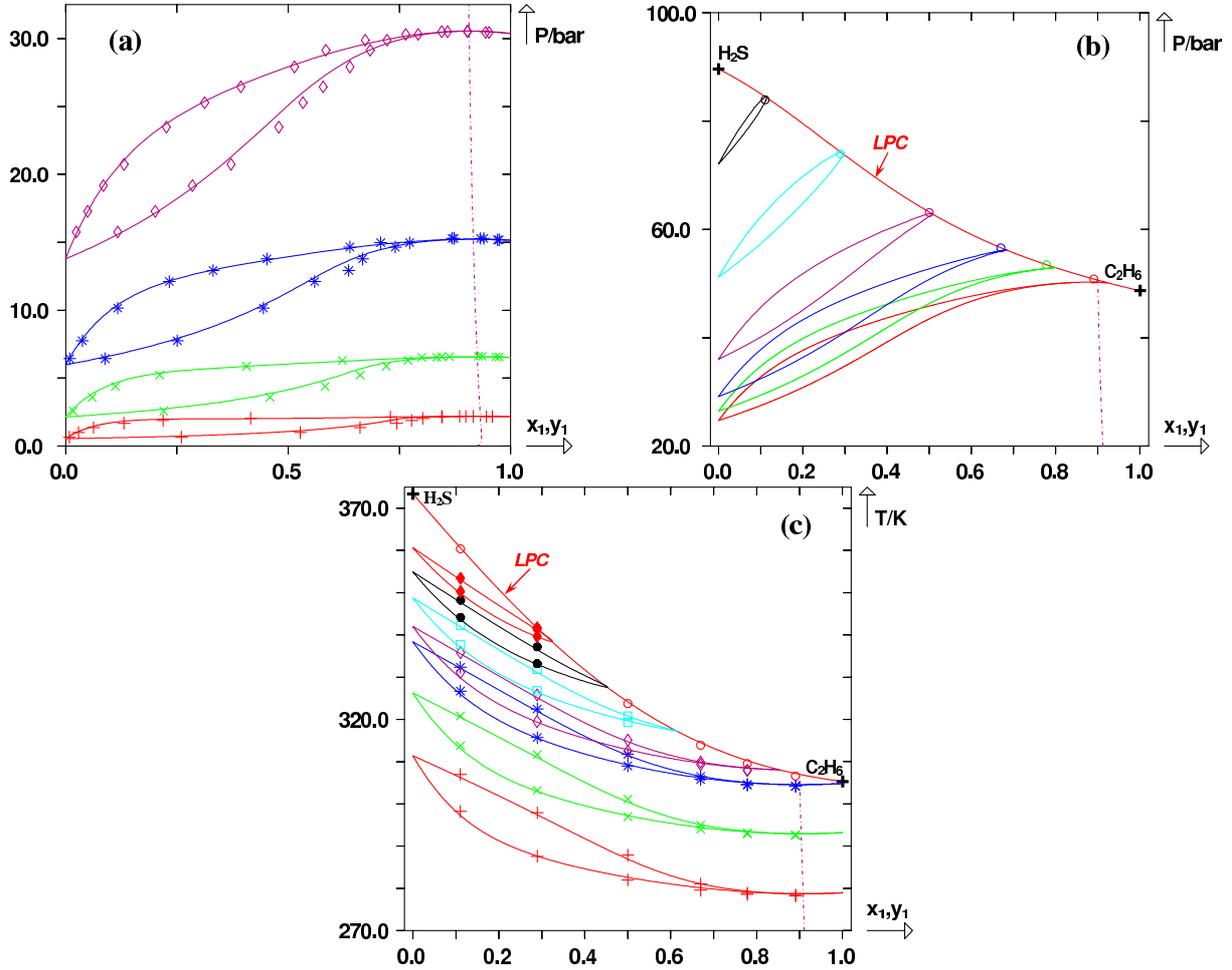


FIGURE IV.26 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée du système {éthane(1) + $H_2S(2)$ } à partir du modèle PPR78. Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78. Ligne pointillée : ligne azéotrope prédite. (○), points critiques expérimentaux. (a) Prédiction à quatre températures : $T_1 = 199,93\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0889$), $T_2 = 227,93\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0874$), $T_3 = 255,32\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0865$), $T_4 = 283,15\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0860$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 199,93\text{ K}$ (+), $T_2 = 227,93\text{ K}$ (×), $T_3 = 255,32\text{ K}$ (*) et $T_4 = 283,15\text{ K}$ (◇). (b) Prédiction à six températures : $T_1 = 306,62\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0859$), $T_2 = 309,54\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0859$), $T_3 = 313,90\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0859$), $T_4 = 323,77\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0860$), $T_5 = 341,48\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0862$), $T_6 = 360,39\text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0865$). (c) Prédiction à sept pressions : $P_1 = 27,58\text{ bar}$, $P_2 = 37,92\text{ bar}$, $P_3 = 48,26\text{ bar}$, $P_4 = 51,71\text{ bar}$, $P_5 = 58,61\text{ bar}$, $P_6 = 65,50\text{ bar}$, $P_7 = 72,40\text{ bar}$, points de bulle et de rosée expérimentaux à $P_1 = 27,58\text{ bar}$ (+), $P_2 = 37,92\text{ bar}$ (×), $P_3 = 48,26\text{ bar}$ (*), $P_4 = 51,71\text{ bar}$ (◇), $P_5 = 58,61\text{ bar}$ (□), $P_6 = 65,50\text{ bar}$ (●), $P_7 = 72,40\text{ bar}$ (◆). (⊕), points critiques des corps purs.

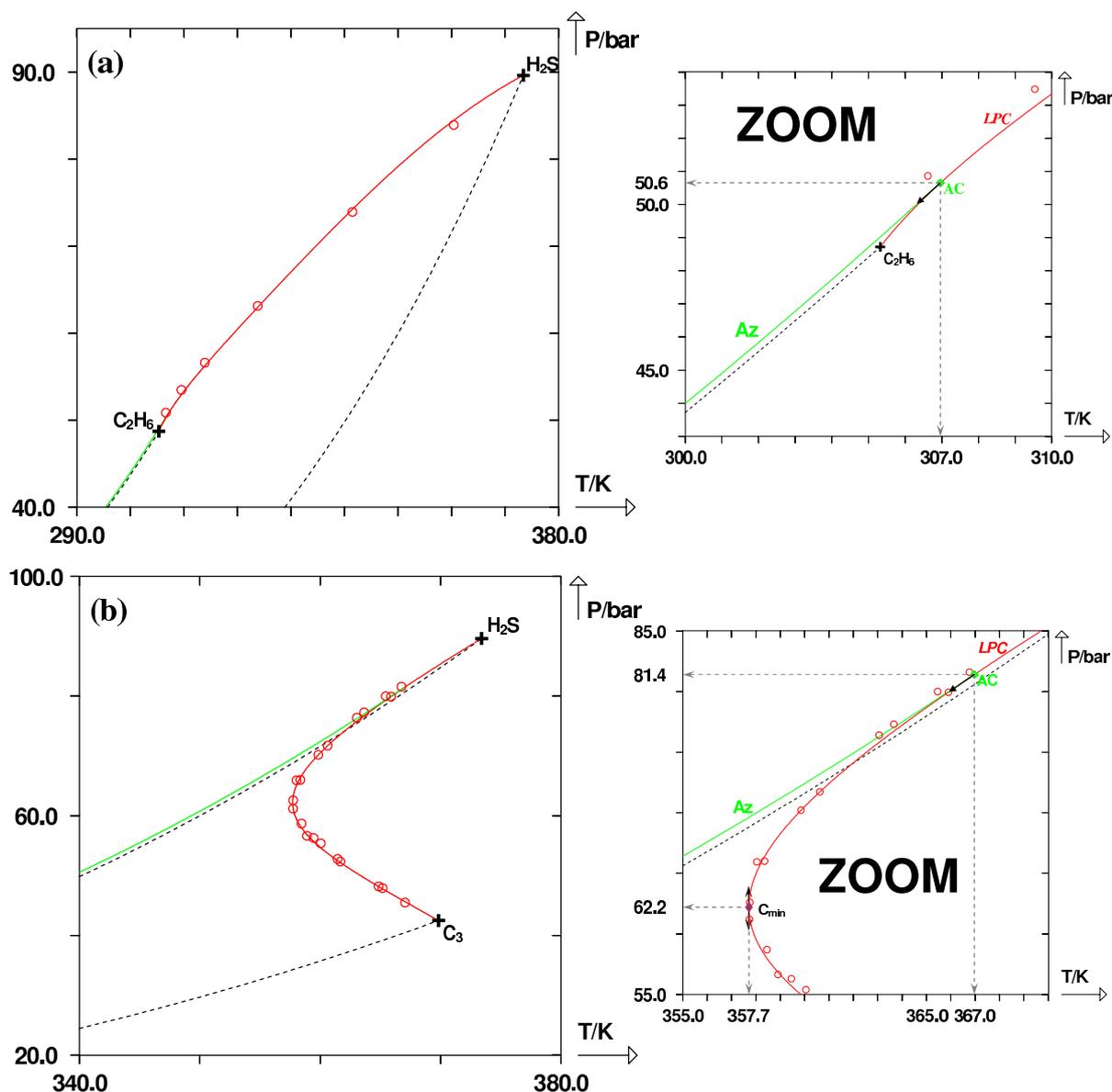


FIGURE IV.27 – Prédiction du diagramme de phase global des systèmes {éthane(1) + H₂S(2)} [panneau (a)] et {propane(1) + H₂S(2)} [panneau (b)] à partir du modèle PPR78. Ligne continue rouge : lieux des points critiques prédits par le modèle PPR78. Ligne continue verte : ligne azéotrope. Lignes pointillées : courbes de pression de vapeur saturante. (○), points critiques expérimentaux. (◇), azéotrope critique. (◆), point critique hyperbolique à minimum de température, noté C_{min} . (✚), points critiques des corps purs.

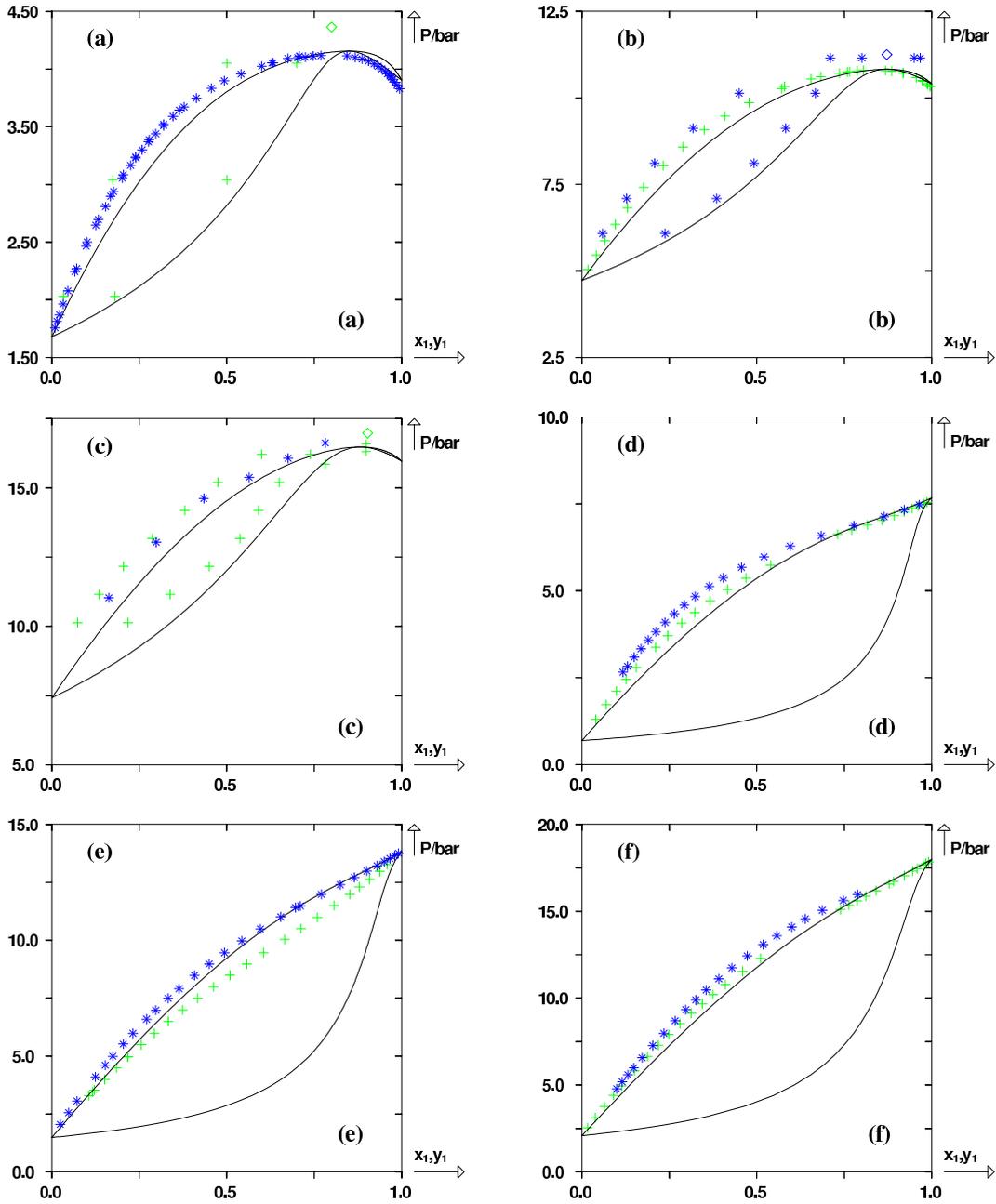


FIGURE IV.28 – Comparaison de points expérimentaux mesurés dans des conditions similaires et provenant de différentes sources. Lignes continues : courbes de bulle et de rosée calculées avec le modèle PPR78. (a) Système $H_2S(1)/\text{propane}(2)$ à $T = 243,2 K$, (+) points de bulle et de rosée expérimentaux provenant de [50], (*) points de bulle expérimentaux provenant de [51], (\diamond) point azéotropique expérimental provenant de [50]. (b) Système $H_2S(1)/\text{propane}(2)$ à $T = 273,1 K$, (*) points de bulle et de rosée expérimentaux provenant de [50], (+) points de bulle expérimentaux provenant de [51], (\diamond) point azéotropique expérimental provenant de [50]. (c) Système $H_2S(1)/\text{propane}(2)$ à $T = 288,5 K$, (+) points de bulle et de rosée expérimentaux provenant de [50], (*) points de bulle expérimentaux provenant de [52], (\diamond) point azéotropique expérimental provenant de [50]. (d) Système $H_2S(1)/n\text{-butane}(2)$ à $T = 263,1 K$, (+) et (*) : points de bulle expérimentaux provenant de [51]. (e) Système $H_2S(1)/n\text{-butane}(2)$ à $T = 283,2 K$, (+) et (*) : points de bulle expérimentaux provenant de [51]. (f) Système $H_2S(1)/n\text{-butane}(2)$ à $T = 293,4 K$, (+) et (*) : points de bulle expérimentaux provenant de [51].

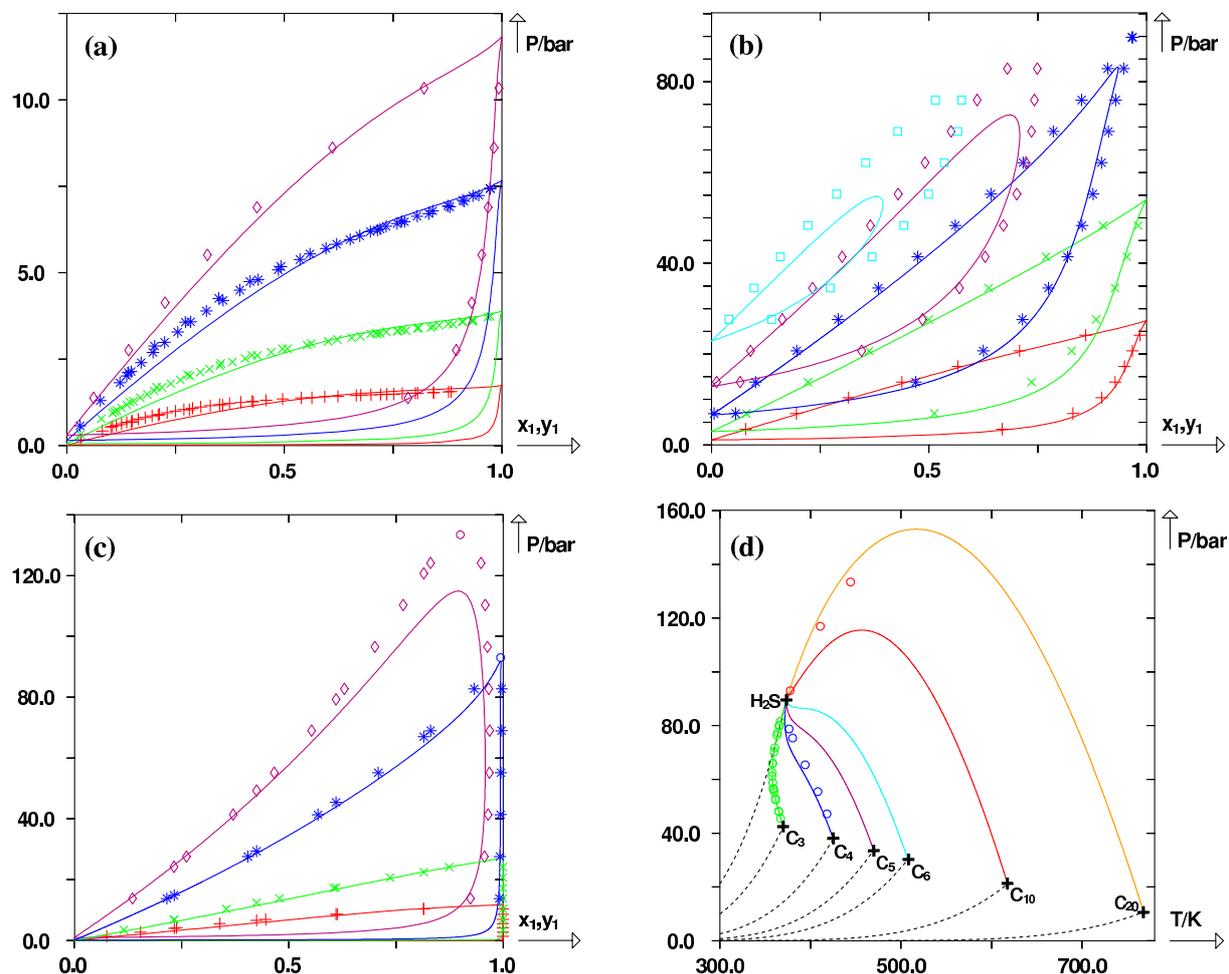


FIGURE IV.29 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée et du lieu des points critiques de systèmes H_2S/n -alcane à partir du modèle PPR78. Traits continus : courbes prédites par le modèle PPR78. (○), points critiques expérimentaux. (a) Système $H_2S(1) + n$ -pentane(2) à 4 températures : $T_1 = 223,2 K$ ($k_{ij} = 0,0364$), $T_2 = 243,1 K$ ($k_{ij} = 0,0383$), $T_3 = 263,1 K$ ($k_{ij} = 0,0403$), $T_4 = 277,6 K$ ($k_{ij} = 0,0417$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 223,2 K$ (+), $T_2 = 243,1 K$ (×), $T_3 = 263,1 K$ (*) et $T_4 = 277,6 K$ (◇). (b) Système $H_2S(1) + n$ -pentane(2) à 5 températures : $T_1 = 310,9 K$ ($k_{ij} = 0,0449$), $T_2 = 344,3 K$ ($k_{ij} = 0,0482$), $T_3 = 377,6 K$ ($k_{ij} = 0,0516$), $T_4 = 410,9 K$ ($k_{ij} = 0,0551$), $T_5 = 446,3 K$ ($k_{ij} = 0,0588$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 310,9 K$ (+), $T_2 = 344,3 K$ (×), $T_3 = 377,6 K$ (*), $T_4 = 410,9 K$ (◇) et $T_5 = 446,3 K$ (□). (c) Système $H_2S(1) + n$ -décane(2) à 4 températures : $T_1 = 277,6 K$ ($k_{ij} = 0,0118$), $T_2 = 310,9 K$ ($k_{ij} = 0,153$), $T_3 = 377,6 K$ ($k_{ij} = 0,0225$), $T_4 = 444,3 K$ ($k_{ij} = 0,0302$); points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 277,6 K$ (+), $T_2 = 310,9 K$ (×), $T_3 = 377,6 K$ (*), $T_4 = 444,3 K$ (◇). (○), points critiques expérimentaux. (d) lieux des points critiques de six systèmes $H_2S(1) + n$ -alcane(2). (○), points critiques expérimentaux. (+), points critiques des corps purs.

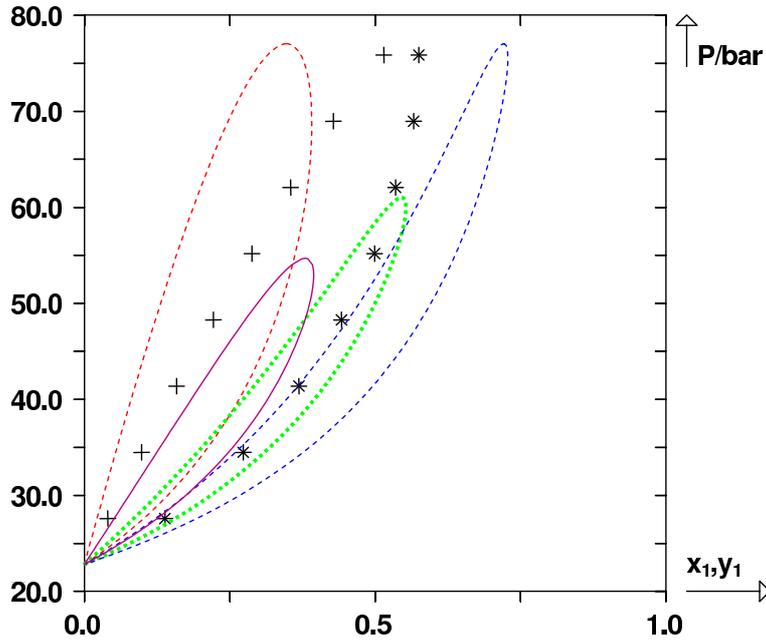


FIGURE IV.30 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée du système $\{H_2S(1) + n\text{-pentane}(2)\}$ à $T = 444,3\text{ K}$ à partir de l'équation de PENG-ROBINSON avec règles de mélange de VAN DER WAALS et k_{ij} constant. Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78 ($k_{ij} = 0,0588$). Courbes pointillées rouges et bleues : courbes de bulle et de rosée obtenues à partir de valeurs du k_{ij} restituant la pression critique expérimentale (i.e. $k_{ij} = 0,4850$ et $k_{ij} = -0,2870$). Courbes pointillées vertes : courbes de bulle et de rosée obtenues à partir d'une valeur du k_{ij} restituant la composition critique expérimentale (i.e. $k_{ij} = -0,1550$). (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux.

à $T = 444,3\text{ K}$ qui illustre parfaitement le problème (voir figure IV.30).

A cette température, PPR78 prévoit un coefficient d'interaction binaire $k_{ij} = 0,0588$. Cette valeur sous-estime à la fois la pression critique et la composition critique. On se propose donc de chercher la valeur de k_{ij} permettant de restituer au mieux à la fois la pression critique et la composition critique. Après approfondissement de la question, il ressort que deux valeurs de k_{ij} ($k_{ij} = -0,2870$ et $k_{ij} = 0,4850$) permettent de restituer exactement la pression critique. Concernant la composition critique, seule une valeur permet de la représenter ($k_{ij} = -0,1550$). Conclusion : aucune valeur de k_{ij} ne permet de représenter à la fois la composition critique et la pression critique. Dans ce cas, PPR78 propose un k_{ij} intermédiaire entre ceux restituant la pression critique et celui restituant la composition critique. A priori, ce phénomène est d'autant plus marqué que la taille de l'alcane est grande.

En dépit de ce défaut et du problème de cohérence entre les données mentionné dans le précédent paragraphe, le modèle PPR78 conduit globalement à des prédictions assez correctes pour ce type de systèmes.

Etude des mélanges H_2S /alcane ramifié

Notre banque de données ne contient que 4 systèmes binaires formés de H_2S et d'un alcane ramifié. Tous les D.E.P.G. possèdent un comportement de type I ou II. Pour ces systèmes, PPR78 reste assez précis (voir figure IV.31). Toutefois, on peut penser que, comme pour les systèmes H_2S/n -alcane, un manque de précision sur la détermination des courbes de bulle et de rosée des diagrammes de phases au voisinage des points critiques risque de se faire sentir de plus en plus

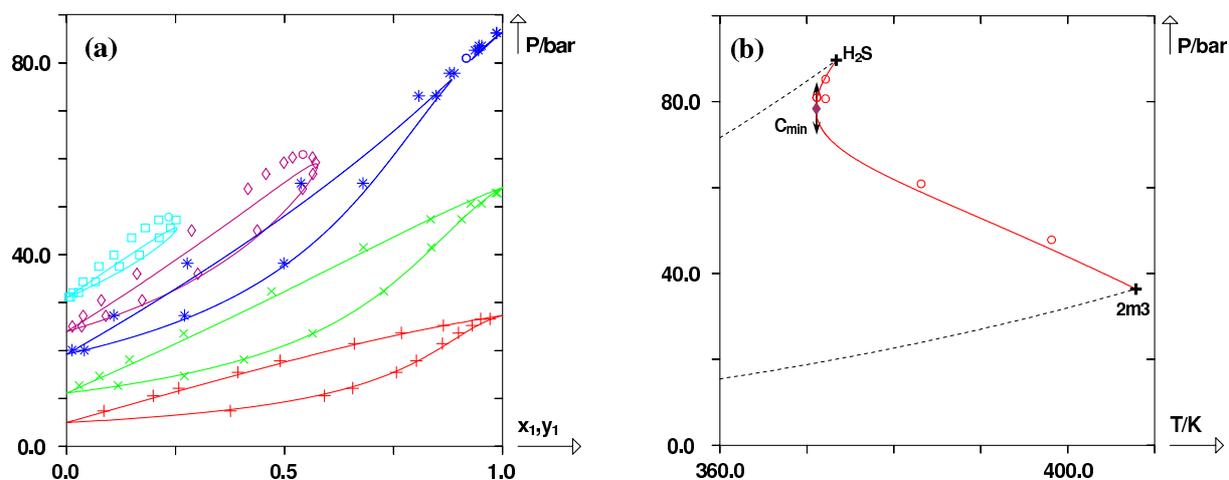


FIGURE IV.31 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée et du lieu des points critiques du système $\{H_2S(1) + \text{méthylpropane}(2)\}$ à partir du modèle PPR78. (a) Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78. $T_1 = 310,9 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0310$), $T_2 = 344,3 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0285$), $T_3 = 371,2 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0268$), $T_4 = 383,2 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0261$), $T_5 = 398,2 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0253$). Points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 310,9 \text{ K}$ (+), $T_2 = 344,3 \text{ K}$ (×), $T_3 = 371,2 \text{ K}$ (*), $T_4 = 383,2 \text{ K}$ (◇) et $T_5 = 398,2 \text{ K}$ (□). (○) point critique expérimental. (b) Prédiction du lieu des points critiques. (○) point critique expérimental. (◆), point critique hyperbolique à minimum en température (C_{min}). (⊕), points critiques des corps purs.

au fur et à mesure que la taille des molécules augmente.

Pour terminer sur une anecdote, on remarquera que le binaire représenté sur la figure IV.31 possède un point critique hyperbolique à minimum en température mais pas de comportement azéotropique¹¹.

Etude des mélanges H_2S /molécule aromatique

Seuls cinq systèmes de ce type sont présents dans la banque de données. Ceux-ci possèdent tous un comportement de type I ou II et sont correctement prédits par notre modèle [voir figure IV.32(a) et (b)]. Comme il n'existe pas de molécule contenant un carbone polyaromatique dans la banque de données relative au groupe H_2S , tous les paramètres A_{kl} et B_{kl} entre les groupes 14 et 9 sont identiques aux paramètres entre les groupes 14 et 8.

Etude des mélanges H_2S /cycloalcane

Là encore, seuls cinq systèmes binaires sont présents dans la banque de données. Les résultats obtenus pour ce type de mélange semblent assez convenables [voir figure IV.32(c)]. Aux températures subcritiques, PPR78 prédit parfaitement le comportement du binaire. Sur certaines gammes de températures supercritiques, la pression critique du mélange est sous-estimée par PPR78.

11. comme expliqué dans le chapitre I, de nombreux auteurs pensent à tort qu'un point critique hyperbolique à minimum dans les diagrammes de type I est nécessairement associé à un comportement azéotropique du système.

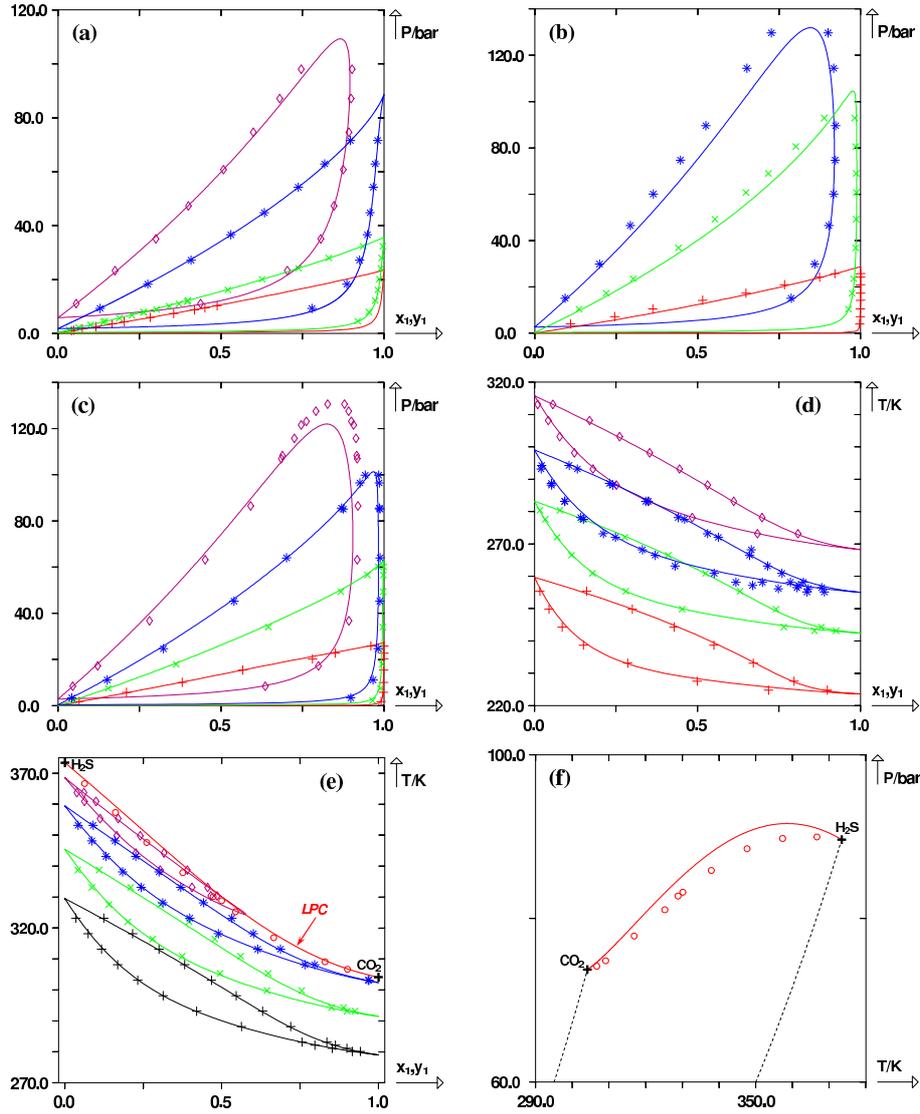


FIGURE IV.32 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée et de lieux des points critiques de systèmes H_2S /composé aromatique, H_2S /cycloalcane et H_2S/CO_2 à partir du modèle PPR78. Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78. Ligne pointillée : courbes de pression de vapeur des constituants purs. (○), points critiques des mélanges expérimentaux. (✚), points critiques des corps purs. (a) Système $H_2S(1)$ /benzène(2) à 4 températures : $T_1 = 304,30 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0013$), $T_2 = 323,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0021$), $T_3 = 373,65 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0045$), $T_4 = 422,65 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0071$). Points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 304,30 \text{ K}$ (+), $T_2 = 323,15 \text{ K}$ (×), $T_3 = 373,65 \text{ K}$ (*) et $T_4 = 422,65 \text{ K}$ (◇). (b) Système $H_2S(1)$ /propylbenzène(2) à 3 températures : $T_1 = 313,20 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0070$), $T_2 = 393,40 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0003$), $T_3 = 473,50 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0154$). Points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 313,20 \text{ K}$ (+), $T_2 = 393,40 \text{ K}$ (×), $T_3 = 473,50 \text{ K}$ (*). (c) Système $H_2S(1)$ /propylcyclohexane(2) à 4 températures : $T_1 = 310,93 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0215$), $T_2 = 352,59 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0242$), $T_3 = 394,26 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0280$), $T_4 = 477,59 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0365$). Points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 310,93 \text{ K}$ (+), $T_2 = 352,59 \text{ K}$ (×), $T_3 = 394,26 \text{ K}$ (*) et $T_4 = 477,59 \text{ K}$ (◇). (d) Système $CO_2(1)/H_2S(2)$ à 4 pressions : $P_1 = 6,90 \text{ bar}$, $P_2 = 13,79 \text{ bar}$, $P_3 = 20,68 \text{ bar}$, $P_4 = 30,40 \text{ bar}$. Points de bulle et de rosée expérimentaux à $P_1 = 6,90 \text{ bar}$ (+), $P_2 = 13,79 \text{ bar}$ (×), $P_3 = 20,68 \text{ bar}$ (*), $P_4 = 30,40 \text{ bar}$ (◇). (e) Système $CO_2(1)/H_2S(2)$ à 4 pressions : $P_1 = 40,53 \text{ bar}$, $P_2 = 55,16 \text{ bar}$, $P_3 = 70,93 \text{ bar}$, $P_4 = 82,74 \text{ bar}$. Points de bulle et de rosée à $P_1 = 40,53 \text{ bar}$ (+), $P_2 = 55,16 \text{ bar}$ (×), $P_3 = 70,93 \text{ bar}$ (*), $P_4 = 82,74 \text{ bar}$ (◇). (f) Lieu des points critiques du système $CO_2(1)/H_2S(2)$.

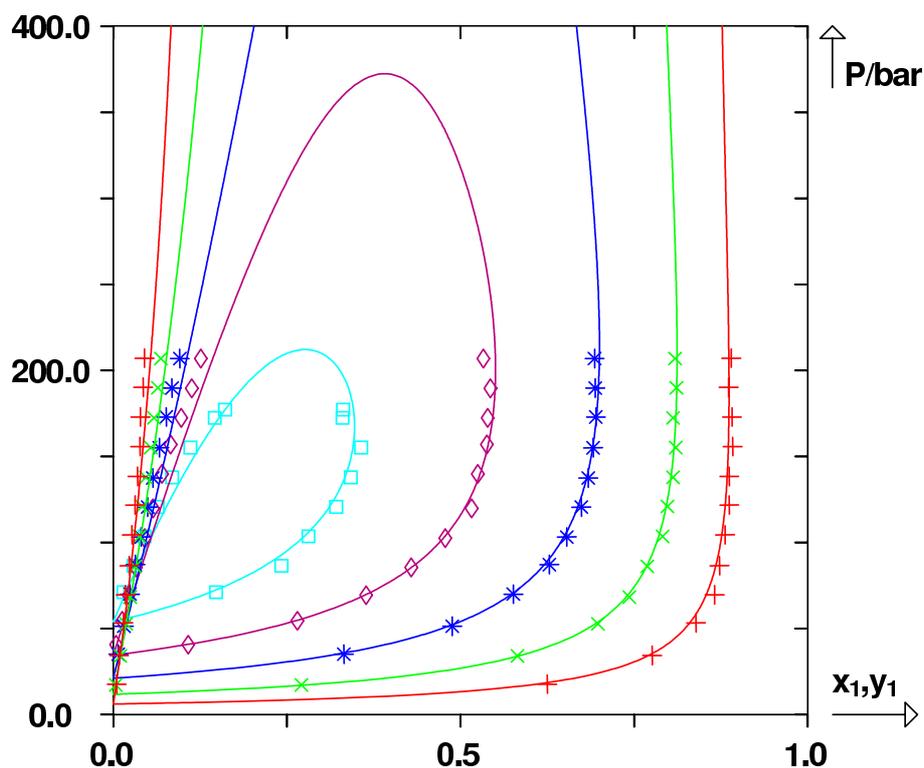


FIGURE IV.33 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée isothermes du système $\{H_2S(1) + N_2(2)\}$ à 5 températures à partir du modèle PPR78. Traits continus : courbes de bulle et de rosée prédites par le modèle PPR78, $T_1 = 256,43 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,1682$), $T_2 = 277,65 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,1503$), $T_3 = 300,04 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,1327$), $T_4 = 321,87 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,1168$), $T_5 = 344,26 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,1013$). Points de bulle et de rosée expérimentaux à $T_1 = 256,43 \text{ K}$ (+), $T_2 = 277,65 \text{ K}$ (x), $T_3 = 300,04 \text{ K}$ (*), $T_4 = 321,87 \text{ K}$ (◇), $T_5 = 344,26 \text{ K}$ (□).

Etude du mélange CO_2/H_2S

Ces mélanges ont été assez notablement étudiés et de nombreuses données sont disponibles sur ce système. Les figures IV.32(d) et (e) montrent huit diagrammes isobares très bien prédits par PPR78, tant aux basses pressions qu'aux pressions supercritiques. Ceci est confirmé par l'observation du D.E.P.G. de ce système dans le plan (P, T) [voir figure IV.32(f)].

Etude du mélange N_2/H_2S

Ce système possède un comportement de type III. Les seules données d'équilibre liquide-vapeur disponibles décrivent des pressions éloignées des pressions critiques des mélanges (voir figure IV.33). Pour cette raison, une grande précision est obtenue à partir de PPR78. En raison du manque de données, il est difficile de spéculer sur la précision du modèle au voisinage du domaine critique.

IV.3.4 Extension du modèle PPR78 au groupe sulhydrique

Le groupe SH est le groupe 15. Les paramètres d'interactions A_{15-i} et B_{15-i} ($i \in \llbracket 1,14 \rrbracket$), déterminés après ajustement sur les données d'équilibre de systèmes binaires mercaptan/(2), ou (2) représente des PNA, CO_2 ou N_2 ou H_2S sont fournis dans le tableau II.4.

Le tableau ci-après donne les écarts moyens calculés entre le modèle et les points expérimentaux :

<u>Ecart</u>	<u>Absolu</u>	<u>Relatif</u>
$\overline{\Delta x_1}$	0,022	11 %
$\overline{\Delta y_1}$	0,018	8,0 %
$\overline{\Delta x_{az}}$	0,045	14 %
$\overline{\Delta P_{az}}$	0,014 bar	1,4 %

TABLE IV.13 – Écarts relatifs et absolus entre points de bulle, de rosée, azéotropiques expérimentaux et calculés par le modèle PPR78 pour les systèmes binaires contenant un mercaptan avec des paraffines, naphthènes, aromatiques ou H_2S .

Le tableau IV.14 récapitule les systèmes binaires pris en compte pour l'ajustement des paramètres d'interaction du groupe SH (les références des points expérimentaux sont données dans l'annexe IV.5.6).

Pour ce groupe, on disposait seulement de 731 points de bulle, 320 points de rosée, 0 point critique et 58 azéotropes [cf. tableau IV.2].

La fonction objectif, calculée par l'équation (IV.8) vaut : $F_{obj} = 9,7 \%$.

L'extension de PPR78 au groupe sulhydrique n'a pas été aisée. Il existe en effet extrêmement peu de données d'équilibre liquide-vapeur disponibles dans la littérature.

Dans l'idéal, pour ajuster les paramètres d'interactions entre groupes du modèle PPR78, il est nécessaire de disposer d'une banque de données contenant de nombreux points critiques ainsi que des données d'équilibre liquide-vapeur décrivant la gamme la plus large possible de températures et de pressions. Malheureusement, malgré une recherche minutieuse parmi les données de la littérature, la banque de données constituée ne contient aucun point critique et décrit des gammes de températures et de pressions très restreintes. Tous les points expérimentaux sont situés dans le domaine subcritique et sont mesurés le plus souvent à pression atmosphérique.

Étant ajustés dans des conditions assez défavorables, les paramètres d'interactions entre groupes des mercaptans sont donc à considérer avec précaution.

N.B. : en raison du manque de données, aucun paramètre d'interaction n'a pu être ajusté sur les systèmes mercaptan/éthane, mercaptan/ CO_2 et mercaptan/ N_2 , c'est-à-dire que les paramètres $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ avec $(k; \ell) \in \{15; 6\}^2$, $(k; \ell) \in \{15; 12\}^2$ et $(k; \ell) \in \{15; 13\}^2$ n'ont pas pu être déterminés.

Par ailleurs, après consultation des données de la littérature, il semble évident que les systèmes binaires contenant des mercaptans avec des paraffines, ou des naphthènes ont le plus souvent un comportement azéotrope. De nombreuses données azéotropiques sont disponibles pour ces systèmes. Les azéotropes des systèmes binaires possèdent une variance égale à 1. Par conséquent,

Système binaire	Domaine de températures (K)	Domaine de pressions (bar)	Domaine de x_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Domaine de y_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Points de bulle (T, P, x_1)	Points de rosée (T, P, y_1)	Points critiques ($T, P, x_{1,c}$)	Points azéotropiques ($T, P, x_{1,az}$)	Références
H_2S -1sh	305,35-321,35	22,50-25,93	0,7750-0,9914	0,9497-0,9995	29	29	0	0	[d12]
1-1sh	243,19-298,23	0,98-81,95	0,0014-0,1349	-	69	0	0	0	[d10]
1-2sh	272,94-313,41	0,92-107,45	0,0011-0,2278	-	59	0	0	0	[d10]
3-1sh	255,37-338,71	2,64-23,80	0,9592-0,9945	0,9779-0,9968	6	6	0	0	[d1]
4-1sh	269,15-272,04	0,99-1,01	0,6300-0,9916	0,6300-0,9808	2	2	0	1	[d1-d2]
1sh-6	223,15-372,68	0,01-4,67	0,0101-0,9458	-	169	0	0	0	[d3-d4]
1sh-10	313,15-313,15	0,72-3,23	0,1628-0,9853	-	20	0	0	0	[d5]
4-2sh	323,50-373,15	1,87-15,03	0,0238-0,9548	0,0761-0,9698	28	28	0	0	[d6]
2sh-5	303,20-370,15	1,01-5,88	0,0850-0,9680	0,1540-0,9460	35	35	0	4	[d2-d8]
2sh-6	323,18-372,65	0,67-2,92	0,0489-0,0897	-	9	0	0	0	[d3]
2sh-10	323,09-372,91	0,12-1,01	0,0490-0,1480	-	8	0	0	0	[d3]
4-3sh	343,15-383,15	1,17-18,04	0,0059-0,9722	0,0368-0,9917	30	30	0	0	[d6]
5-3sh	309,28-309,74	1,01-1,01	0,9620-0,9980	0,9810-0,9990	3	3	0	0	[d2]
3sh-6	323,09-373,09	0,58-2,56	0,0599-0,9170	0,1000-0,8870	26	15	0	1	[d2-d3]
6-4sh	323,08-372,66	0,53-2,36	0,8485-0,9472	-	9	0	0	0	[d3]
7-4sh	368,60-368,60	1,01-1,01	0,4800-0,4800	0,4800-0,4800	0	0	0	1	[d2]
2m4-2sh	298,35-367,25	1,01-5,88	0,0640-0,9680	0,0820-0,9640	30	30	0	0	[d8]
2sh-22m4	307,56-307,56	1,01-1,01	0,8700-0,8700	0,8700-0,8700	0	0	0	1	[d2]
2m5-3sh	332,35-334,22	1,01-1,01	0,3170-0,9080	0,4200-0,8970	7	7	0	1	[d2]
23m4-3sh	330,69-330,69	1,01-1,01	0,7190-0,7190	0,7190-0,7190	0	0	0	1	[d2]
3m5-3sh	334,41-334,41	1,01-1,01	0,6300-0,6300	0,6300-0,6300	0	0	0	1	[d2]
3sh-22m5	340,35-340,35	1,01-1,01	0,8510-0,8510	0,8510-0,8510	0	0	0	1	[d2]
3sh-24m5	340,63-340,63	1,01-1,01	0,8820-0,8820	0,8820-0,8820	0	0	0	1	[d2]
3sh-223m4	340,72-340,72	1,01-1,01	0,9010-0,9010	0,9010-0,9010	0	0	0	1	[d2]
iprsh-22m4	320,56-320,56	1,01-1,01	0,4060-0,4060	0,4060-0,4060	0	0	0	1	[d2]
iprsh-23m4	324,39-324,39	1,01-1,01	0,7000-0,7000	0,7000-0,7000	0	0	0	1	[d2]
iprsh-2m5	324,85-324,85	1,01-1,01	0,7810-0,7810	0,7810-0,7810	0	0	0	1	[d2]
iprsh-3m5	325,55-325,55	1,01-1,01	0,8830-0,8830	0,8830-0,8830	0	0	0	1	[d2]
23m5-4sh	362,68-362,68	1,01-1,01	0,8350-0,8350	0,8350-0,8350	0	0	0	1	[d2]
2m6-4sh	362,89-362,89	1,01-1,01	0,8320-0,8320	0,8320-0,8320	0	0	0	1	[d2]
3m6-4sh	364,35-364,35	1,01-1,01	0,7550-0,7550	0,7550-0,7550	0	0	0	1	[d2]
4sh-224m5	368,65-368,65	1,01-1,01	0,5620-0,5620	0,5620-0,5620	0	0	0	1	[d2]
4sh-22m6	371,16-371,16	1,01-1,01	0,8250-0,8250	0,8250-0,8250	0	0	0	1	[d2]
4sh-25m6	371,37-371,37	1,01-1,01	0,9030-0,9030	0,9030-0,9030	0	0	0	1	[d2]
4sh-33m6	371,71-371,71	1,01-1,01	0,9810-0,9810	0,9810-0,9810	0	0	0	1	[d2]
22m5-sbush	351,75-351,75	1,01-1,01	0,7500-0,7500	0,7500-0,7500	0	0	0	1	[d2]
24m5-sbush	352,70-352,70	1,01-1,01	0,6970-0,6970	0,6970-0,6970	0	0	0	1	[d2]
sbush-23m5	357,31-357,31	1,01-1,01	0,7080-0,7080	0,7080-0,7080	0	0	0	1	[d2]
sbush-2m6	357,45-357,45	1,01-1,01	0,7420-0,7420	0,7420-0,7420	0	0	0	1	[d2]
sbush-3m6	357,85-357,85	1,01-1,01	0,8240-0,8240	0,8240-0,8240	0	0	0	1	[d2]
22m5-ibush	352,27-352,27	1,01-1,01	0,8870-0,8870	0,8870-0,8870	0	0	0	1	[d2]
24m5-ibush	353,43-353,43	1,01-1,01	0,8460-0,8460	0,8460-0,8460	0	0	0	1	[d2]
223m4-ibush	353,75-353,75	1,01-1,01	0,8210-0,8210	0,8210-0,8210	0	0	0	1	[d2]

TABLE IV.14 – Description des systèmes binaires de la banque de données du groupe SH

Système binaire	Domaine de températures (K)	Domaine de pressions (bar)	Domaine de x_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Domaine de y_1 (fraction molaire du constituant 1 en phase liquide)	Points de bulle (T, P, x_1)	Points de rosée (T, P, y_1)	Points critiques ($T, P, x_{1,c}$)	Points azéotropiques ($T, P, x_{1,az}$)	Références
ibush-23m5	359,41-359,41	1,01-1,01	0,5670-0,5670	0,5670-0,5670	0	0	0	1	[d2]
ibush-3m6	360,31-360,31	1,01-1,01	0,6520-0,6520	0,6520-0,6520	0	0	0	1	[d2]
ibush-224m5	361,56-361,56	1,01-1,01	0,9190-0,9190	0,9190-0,9190	0	0	0	1	[d2]
23m4-tbush	330,97-330,97	1,01-1,01	0,7960-0,7960	0,7960-0,7960	0	0	0	1	[d2]
2m5-tbush	332,70-332,70	1,01-1,01	0,6050-0,6050	0,6050-0,6050	0	0	0	1	[d2]
3m5-tbush	334,66-334,66	1,01-1,01	0,5460-0,5460	0,5460-0,5460	0	0	0	1	[d2]
ibush-7	361,65-361,65	1,01-1,01	0,9210-0,9210	0,9210-0,9210	0	0	0	1	[d2]
tbush-6	336,93-336,93	1,01-1,01	0,7500-0,7500	0,7500-0,7500	0	0	0	1	[d2]
3-tbush	283,15-333,15	0,57-19,80	0,0447-0,9495	0,5469-0,9976	36	36	0	0	[d6]
1sh-mB	323,07-372,65	0,29-2,33	0,0394-0,1392	-	10	0	0	0	[d3]
1sh-B	313,15-313,15	0,49-3,19	0,0762-0,9679	-	20	0	0	0	[d5]
2sh-mB	323,13-372,85	0,22-1,47	0,0511-0,1421	-	9	0	0	0	[d3]
3sh-mB	323,07-372,78	0,16-1,01	0,0502-0,1507	-	9	0	0	0	[d3]
3sh-B	303,15-338,15	0,17-0,88	0,0930-0,8851	0,1339-0,9171	38	38	0	0	[d11]
4sh-mB	323,05-372,65	0,15-0,83	0,0507-0,1516	-	9	0	0	0	[d3]
3sh-C6	340,92-340,92	1,01-1,01	0,9780-0,9780	0,9780-0,9780	0	0	0	1	[d2]
3sh-mC5	339,34-342,89	1,01-1,01	0,1100-0,8930	0,1650-0,8730	15	15	0	1	[d2]
3sh-mC6	313,15-333,15	0,16-0,73	0,0811-0,8722	0,2763-0,9403	41	41	0	0	[d11]
C5-iprsh	320,90-322,63	1,01-1,01	0,2660-0,7370	0,3400-0,7300	5	5	0	1	[d2]
2sh-C5	308,10-308,10	1,01-1,01	0,9000-0,9000	0,9000-0,9000	0	0	0	1	[d2]
t13mC5-4sh	363,69-363,69	1,01-1,01	0,8650-0,8650	0,8650-0,8650	0	0	0	1	[d2]
4sh-c12mC5	369,50-369,50	1,01-1,01	0,5010-0,5010	0,5010-0,5010	0	0	0	1	[d2]
4sh-mC6	370,15-370,15	1,01-1,01	0,6030-0,6030	0,6030-0,6030	0	0	0	1	[d2]
4sh-eC5	370,91-370,91	1,01-1,01	0,7380-0,7380	0,7380-0,7380	0	0	0	1	[d2]
C6-sbush	353,12-353,12	1,01-1,01	0,7580-0,7580	0,7580-0,7580	0	0	0	1	[d2]
sbush-11mC5	357,05-357,05	1,01-1,01	0,6600-0,6600	0,6600-0,6600	0	0	0	1	[d2]
sbush-t13mC5	357,90-357,90	1,01-1,01	0,7950-0,7950	0,7950-0,7950	0	0	0	1	[d2]
C6-ibush	353,85-353,85	1,01-1,01	0,8900-0,8900	0,8900-0,8900	0	0	0	1	[d2]
ibush-11mC5	358,84-358,84	1,01-1,01	0,4640-0,4640	0,4640-0,4640	0	0	0	1	[d2]
ibush-t13mC5	360,17-360,17	1,01-1,01	0,6070-0,6070	0,6070-0,6070	0	0	0	1	[d2]
ibush-c12mC5	361,67-361,67	1,01-1,01	0,9870-0,9870	0,9870-0,9870	0	0	0	1	[d2]
ibush-mC6	361,70-361,70	1,01-1,01	0,9900-0,9900	0,9900-0,9900	0	0	0	1	[d2]
tbush-mC5	337,52-337,52	1,01-1,01	0,9500-0,9500	0,9500-0,9500	0	0	0	1	[d2]
Total					731	320	0	58	

Suite du tableau IV.14.

si l'on se fixe la variable température, la composition et la pression azéotropiques sont fixées. Pour cette raison, la fonction objectif donnée par l'équation IV.8 prend en compte les écarts en composition et en pression sur les azéotropes.

La figure IV.34 représente le système propylmercaptopan(1)/*n*-hexane(2) sous pression atmosphérique. Ce système possède un comportement azéotropique. Malgré une représentation que l'on peut juger très convenable (température azéotropique prédite à moins de 0,5 K et composition azéotropique prédite à moins de 3 % près), la fonction objectif calculée pour les points expérimentaux représentés sur cette figure vaut environ 13 %. Par comparaison avec des comportements plus classiques (simples fuseaux) il paraît donc manifeste que le phénomène d'azéotropie tend à faire augmenter la fonction objectif.

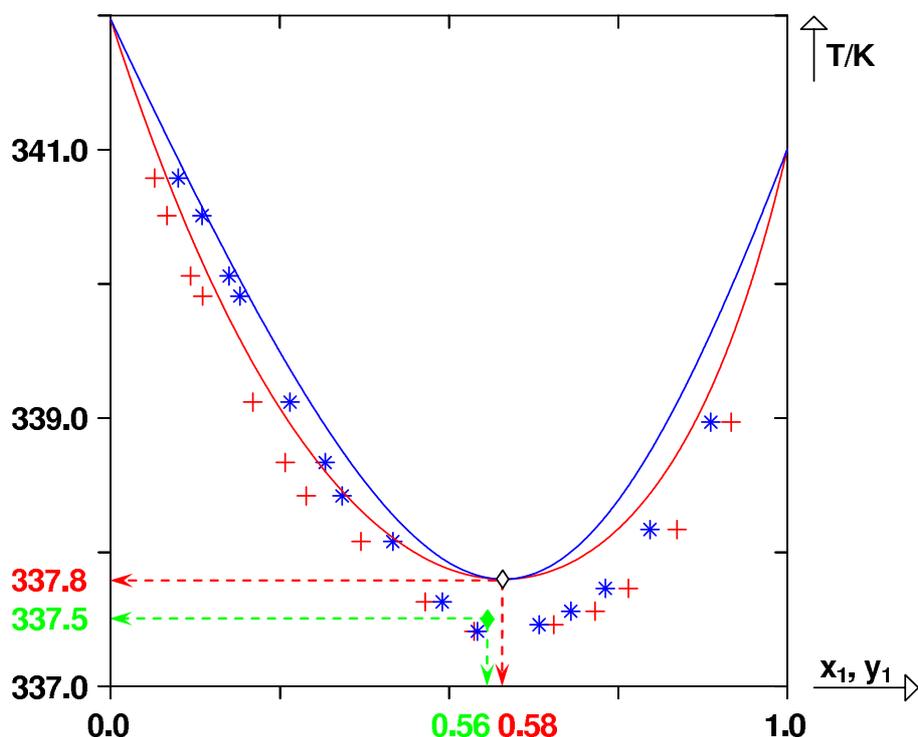


FIGURE IV.34 – Diagramme isobare du système propylmercaptopan(1)/*n*-hexane(2) à $P = 1 \text{ atm}$. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (◇), point azéotropique calculé. (◆), point azéotropique expérimental. Trait continu : courbe prédite par PPR78.

Enfin, on notera que de nombreuses données sont assez anciennes et par conséquent pas aussi précises que l'on pourrait le souhaiter pour mettre au point PPR78.

Remarque :

En général, les premières molécules d'une série homologues se comportent différemment des suivantes. Pour cette raison, les molécules de méthane et d'éthane ont été séparées des autres alcanes linéaires dans la méthode PPR78. Il aurait donc pu sembler légitime de séparer le méthylmercaptopan et l'éthylmercaptopan des autres *n*-alkylmercaptopans. Ceci n'a pas été effectué en raison du manque crucial de données expérimentales qui nous a contraint à simplifier au maximum l'approche.

Comme précédemment, on présente les résultats obtenus par famille.

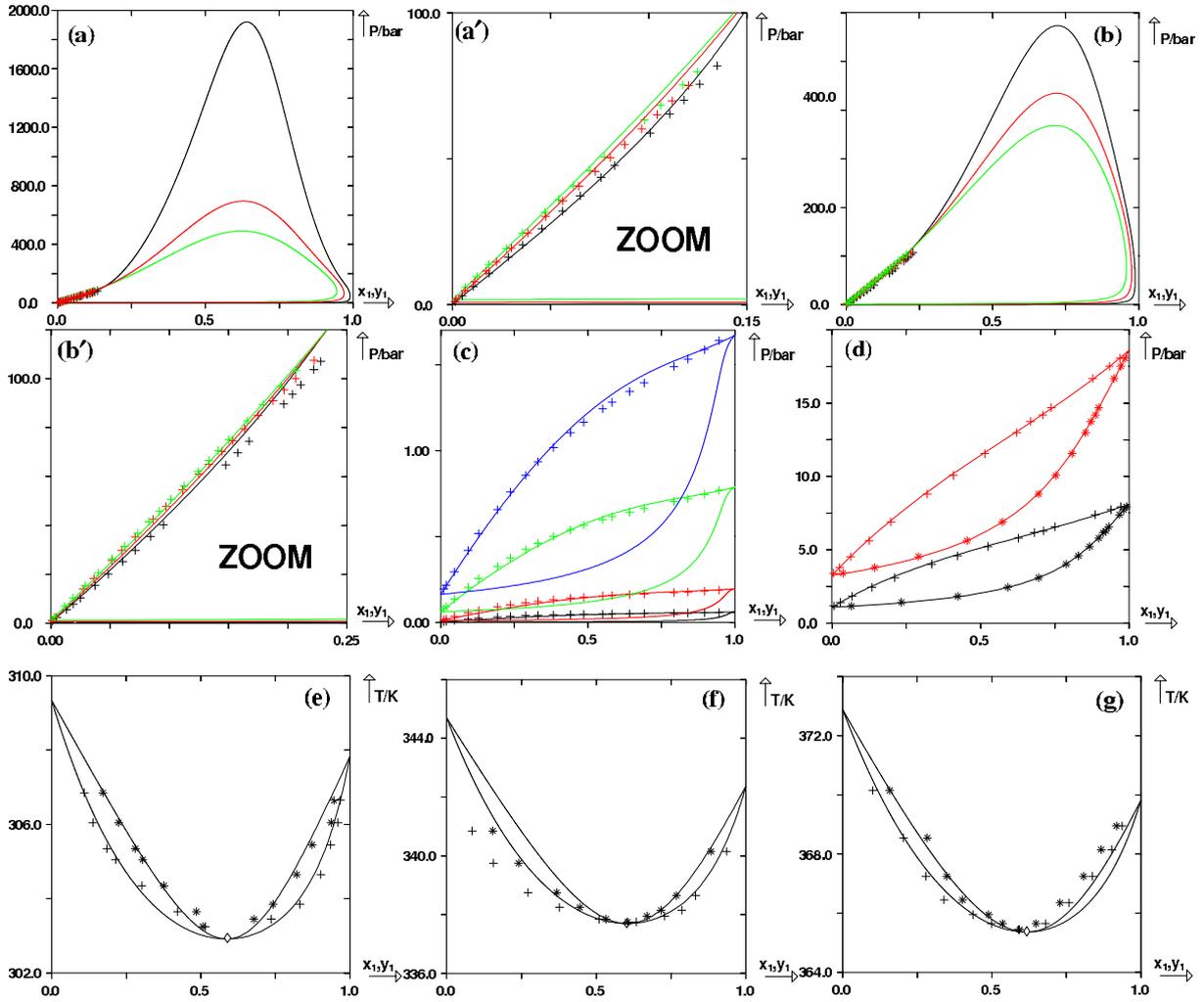


FIGURE IV.35 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée isothermes et isobares pour 5 systèmes formés d'un mercaptan et d'un n -alcane, à partir du modèle PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (◇), point azéotrope calculé. Trait continu : courbe prédite par PPR78. (a) et (a') système méthane(1)/méthylmercaptopan(2) à 3 températures : $T_1 = 258,00 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0863$), $T_2 = 272,98 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0901$), $T_3 = 293,12 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0957$). (b) et (b') système méthane(1)/éthylmercaptopan(2) à 3 températures : $T_1 = 272,94 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0802$), $T_2 = 293,36 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0806$), $T_3 = 313,41 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0815$). (c) système méthylmercaptopan(1)/ n -hexane(2) à 4 températures : $T_1 = 223,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0016$), $T_2 = 243,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0102$), $T_3 = 273,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0206$), $T_4 = 293,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0262$). (d) système n -butane(1)/propylmercaptopan(2) à 2 températures : $T_1 = 343,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0372$), $T_2 = 383,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0309$). (e) système éthylmercaptopan(1)/ n -pentane(2) à la pression $P = 1,01 \text{ bar}$. (f) système éthylmercaptopan(1)/ n -pentane(2) à la pression $P = 2,94 \text{ bar}$. (g) système éthylmercaptopan(1)/ n -pentane(2) à la pression $P = 5,88 \text{ bar}$.

Etude des mélanges mercaptan/ n -alcane et mercaptan/alcane ramifié

Concernant les mélanges mercaptan/ n -alcane, les résultats sont présentés sur la figure IV.35. D'après la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT, les binaires méthane(1)/méthylmercaptopan(2) et méthane(1)/éthylmercaptopan(2) possèdent un comportement de type III. Ce type de comportement semble cependant assez rare avec les mercaptans ; on observe généralement

davantage de diagrammes de type I ou II. On peut remarquer sur la figure IV.35 que les données basse pression semblent assez bien prédites, en revanche, rien ne garantit que ce soit le cas des diagrammes sous haute pression.

Comme aucune donnée n'était présente pour les systèmes éthane/mercaptan, les paramètres A_{6-15} et B_{6-15} n'ont pu être déterminés.

Concernant les mélanges mercaptan/alcane ramifié, de nombreuses données azéotropiques sont disponibles (34 points). En revanche, la banque ne contient que 73 points de bulle et 73 points de rosée, ce qui peut sembler vraiment léger pour ajuster quatre paramètres (A_{15-3} , A_{15-4} , B_{15-3} , B_{15-4}). Quelques résultats sont présentés sur la figure IV.36. Comme pour les systèmes comportant des n -alcane, les diagrammes basse pression sont globalement assez bien reproduits. Malheureusement, en raison des domaines restreints de températures et de pressions utilisés pour l'ajustement, il est probablement risqué d'utiliser le modèle dans le domaine supercritique.

Etude des mélanges mercaptan/composé aromatique et mercaptan/cycloalcane

Pour les systèmes mercaptan/composé aromatique, 95 points de bulle et 38 points de rosée sont disponibles. Ces systèmes ne possèdent généralement pas de comportement azéotropique. La représentation de ces données basse pression est assez facile pour le modèle PPR78. On observe des fuseaux relativement classiques comme l'illustre la figure IV.37. Comme aucune donnée sur les systèmes mercaptan/composé aromatique polycyclique n'était disponible, on donne aux paramètres A_{15-9} et B_{15-9} les valeurs des paramètres A_{15-8} et B_{15-8} .

Concernant les binaires mercaptan/cycloalcane, 57 points de bulle, 57 points de rosée et 13 azéotropes sont utilisés pour ajuster les paramètres d'interaction entre groupes. Toutes ces données décrivent les basses pressions. Les résultats sont présentés sur la figure IV.37. Là encore, le problème d'extension du modèle au domaine supercritique persiste.

Etude des mélanges mercaptan/gaz permanent

Concernant les binaires mercaptan/ CO_2 et mercaptan/ N_2 , aucune donnée n'est disponible dans la littérature. Quelques (rares) données peuvent être utilisées pour déterminer les interactions groupe sulfhydryle/ H_2S . Dans ce cas, 29 points de bulle et de rosée sont disponibles. Le domaine d'étude en composition est extrêmement restreint et se limite aux compositions proches de H_2S pur. Les valeurs des interactions calculées sont donc à considérer avec grande précaution.

IV.4 Epilogue

L'extension du modèle PPR78 aux groupes dioxyde de carbone (CO_2), azote (N_2), sulfure d'hydrogène (H_2S) et sulfhydryle (SH) fut une étape très délicate dans son processus de développement. Bien que constitués de molécules peu polaires, peu associées, tous ces systèmes possèdent des comportements spécifiques qui sont loin d'être faciles à représenter. Les équations d'état cubiques sont en général capables d'assez bien décrire qualitativement les phénomènes mais sont souvent trop peu précises.

L'incorporation des molécules précitées à notre modèle constituait donc un véritable défi.

Bien que dans certains cas, sur quelques domaines de températures, la précision obtenue sur la représentation de certains systèmes binaires par PPR78 ne soit pas toujours pleinement satisfaisante, ce modèle semble cependant avoir globalement relevé le défi. La précision obtenue sur la

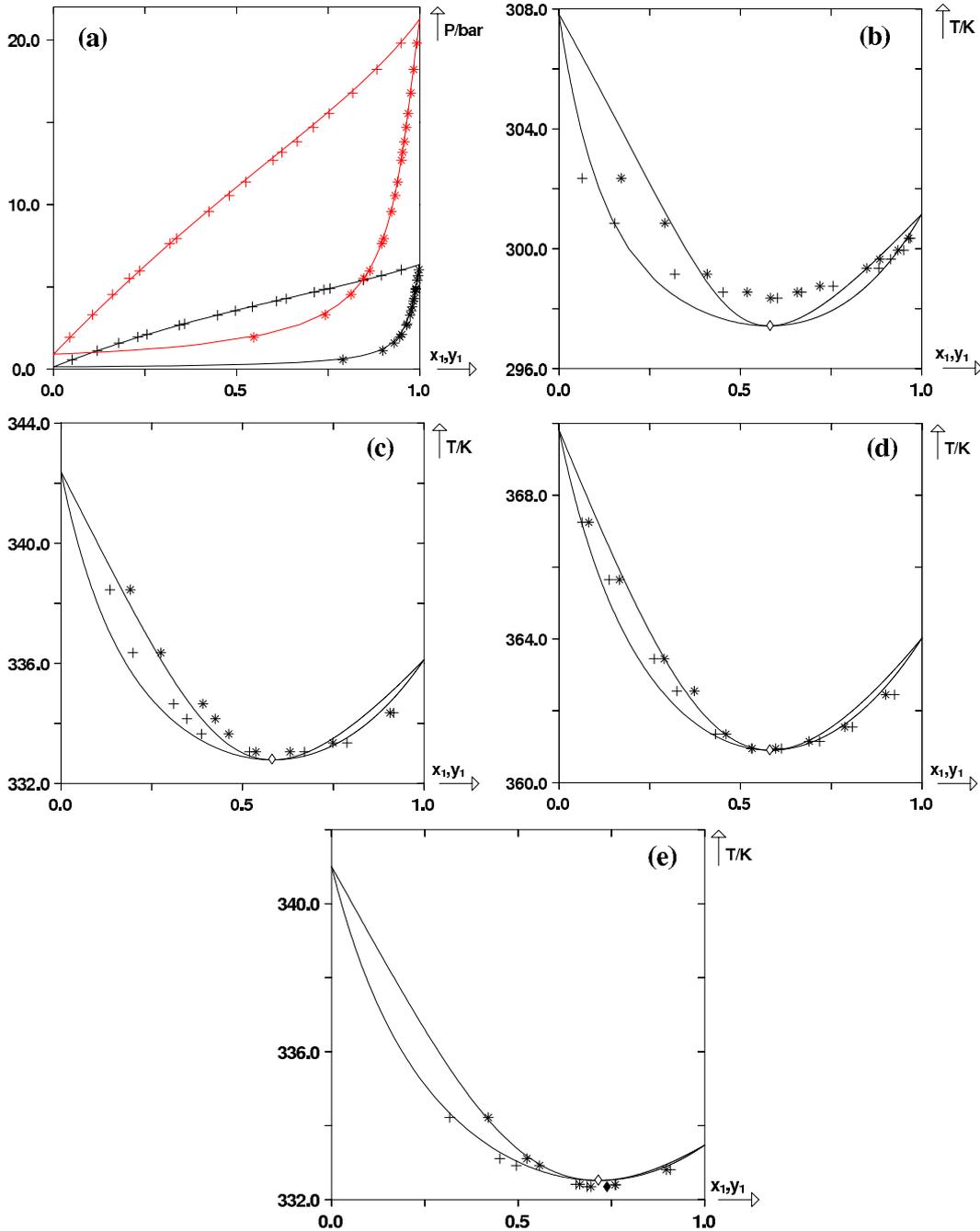


FIGURE IV.36 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée isothermes et isobares pour 3 systèmes formés d'un mercaptan et d'un alcane ramifié ou d'un mercaptan ramifié et d'un n -alcane (i.e. systèmes impliquant les groupes 1 à 4 et 15 dans notre système de décomposition en groupes), à partir du modèle PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (♦), point azéotrope expérimental. (◇), point azéotrope calculé. Trait continu : courbe prédite par PPR78. (a) système propane(1)/tertbutylmercaptan(2) à 2 températures : $T_1 = 283,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0302$), $T_2 = 333,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0282$). (b) système 2-méthylbutane(1)/éthylmercaptan (2) à pression atmosphérique ($P = 1,013 \text{ bar}$). (c) système 2-méthylbutane(1)/éthylmercaptan (2) à la pression $P = 2,94 \text{ bar}$. (d) système 2-méthylbutane(1)/éthylmercaptan (2) à la pression $P = 5,88 \text{ bar}$. (e) système 2-méthylpentane(1)/propylmercaptan (2) à pression atmosphérique ($P = 1,013 \text{ bar}$).

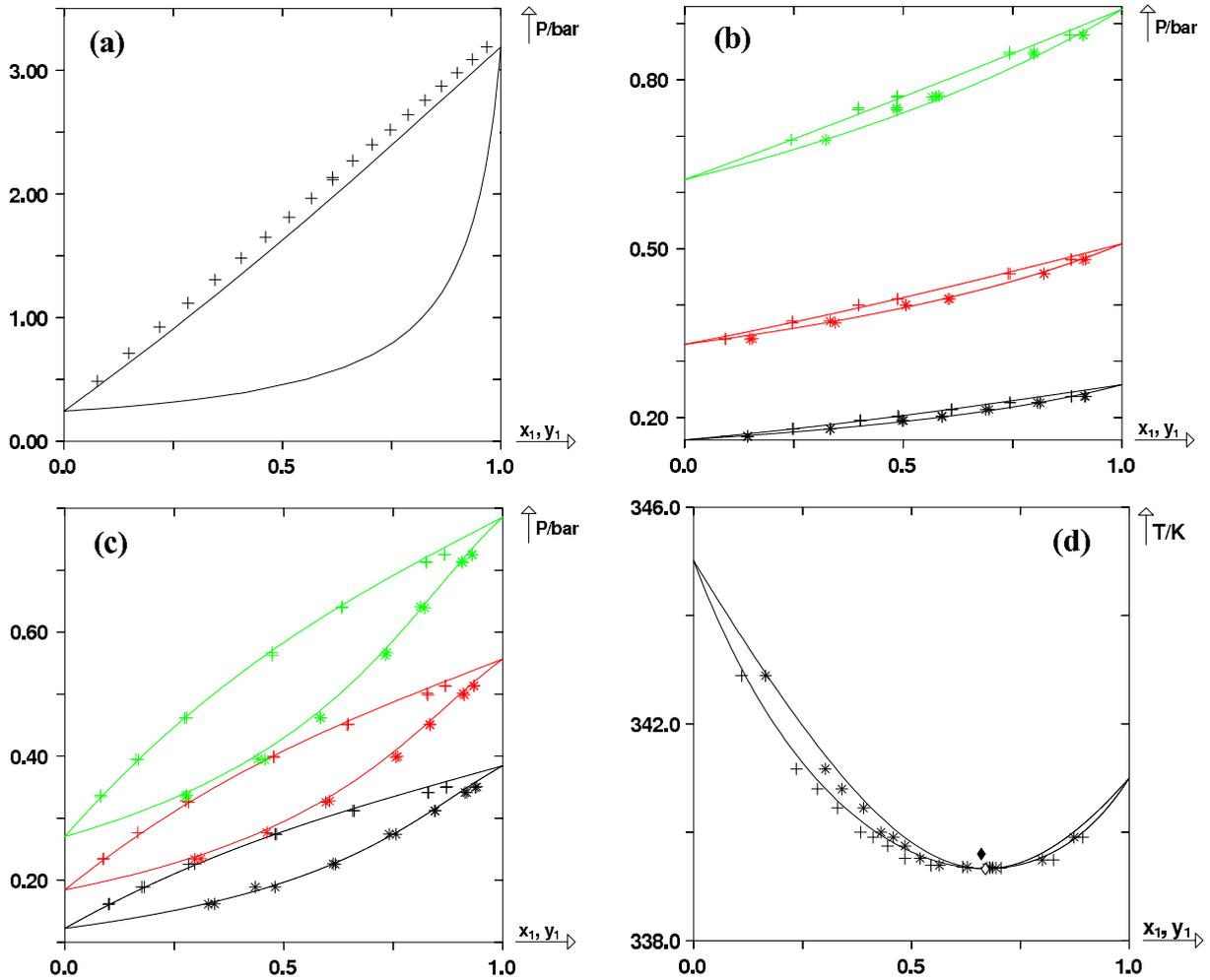


FIGURE IV.37 – Prédiction de courbes de bulle et de rosée isothermes et isobares pour 4 systèmes formés d'un mercaptan et d'un composé aromatique ou d'un mercaptan et d'un cycloalcane, à partir du modèle PPR78. (+), points de bulle expérimentaux. (*), points de rosée expérimentaux. (◆), point azéotropique expérimental. (◇), point azéotropique calculé. Trait continu : courbe prédite par PPR78. (a) système méthylmercaptan(1)/benzène(2) à la température : $T_1 = 313,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0101$). (b) système propylmercaptan(1)/benzène(2) à 3 températures : $T_1 = 303,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0101$), $T_2 = 320,65 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0046$), $T_3 = 338,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = -0,0020$). (c) système propylmercaptan(1)/méthylcyclohexane(2) à 3 températures : $T_1 = 313,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0188$), $T_2 = 323,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0207$), $T_3 = 333,15 \text{ K}$ ($k_{ij} = 0,0231$). (d) système propylmercaptan(1)/méthylcyclopentane(2) à pression atmosphérique ($P = 1,013 \text{ bar}$)).

modélisation des systèmes binaires et des systèmes multiconstituants contenant CO_2 , N_2 , H_2S et des mercaptans est meilleure que celle obtenue avec la plupart des méthodes prédictives.

En utilisant la totalité de la banque de données¹² (i.e. banque de données des PNA, de CO_2 , de N_2 , de H_2S et des mercaptans), la fonction objectif donnée par l'équation (IV.8) vaut : $F_{obj} = 6,5 \%$. Les écarts moyens sur les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur, sur la composition critique et la pression critique sont donnés dans le tableau IV.4.

Du point de vue des D.E.P.G., PPR78 prévoit sur les 508 systèmes binaires de la banque de données, la répartition par type indiquée dans le tableau IV.4.

12. soit 65466 points.

Ecart	Absolu	Relatif	Nombre de points expérimentaux considérés
$\overline{\Delta x_1}$	0,018	6,3 %	36797
$\overline{\Delta y_1}$	0,011	6,9 %	28152
$\overline{\Delta x_c}$	0,016	5,8 %	1067
$\overline{\Delta P_c}$	6,3 bar	3,4 %	1067

TABLE IV.15 – Ecart relatifs et absolus entre points de bulle, de rosée, critiques expérimentaux et calculés par le modèle PPR78 pour tous les systèmes binaires de notre banque de données (i.e. PNA + CO₂ + N₂ + H₂S + mercaptans).

Type du D.E.P.G.	Pourcentage
Type I	27,0 %
Type II	53,7 %
Type III	16,7 %
Type IV	1,4 %
Type V	0,4 %
Autres types	0,8 %

TABLE IV.16 – Répartition des types de D.E.P.G. prédits par PPR78 sur la totalité des binaires de la banque de données utilisée pour développer PPR78.

En réalisant la même étude sur les 4095 systèmes binaires qu'il est possible de former à partir des 91 corps purs de la banque de données corps purs utilisée pour développer PPR78, on augmente le pourcentage de D.E.P.G. de type I aux dépens de ceux de type III.

Type du D.E.P.G.	Pourcentage
Type I	39,4 %
Type II	52,9 %
Type III	6,1 %
Type IV	0,7 %
Type V	0,2 %
Autres types	0,7 %

TABLE IV.17 – Répartition des types de D.E.P.G. prédits par PPR78 sur la totalité des binaires que l'on peut former avec les 91 corps purs utilisés pour développer PPR78.

N.B. : On notera cependant que le programme réalisé ne détecte pas les diagrammes de type VI. Par défaut, il déclare ces diagrammes de type I. Ce type VI est très peu fréquent dans la nature. Il est très probable que sur l'ensemble de la base de données, on le rencontre dans moins de 1 % des cas.

IV.5 Annexes

IV.5.1 Description succincte de l'algorithme BFGS

Soit à résoudre le problème suivant :

$$\min_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) \quad (\text{IV.18})$$

La méthode itérative de quasi-NEWTON de recherche de l'optimum \mathbf{x} utilise la formule itérative suivante :

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \alpha^k \left[\nabla^2 f(\mathbf{x}^k) \right]^{-1} \cdot \nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (\text{IV.19})$$

avec α^k , le pas de progression recalculé à chaque itération.

Voici sommairement, un résumé de la méthode d'optimisation de quasi-NEWTON BFGS :

0/ Première itération : $k = 1$.

1/ on considère le vecteur \mathbf{x}^k des variables à l'itération k . On agit sur ces variables pour réaliser l'optimisation . On suppose la fonction f connue (au moins numériquement).

On calcule alors numériquement $\nabla f(\mathbf{x}^k)$.

On appelle \mathbf{B}^k l'approximation du hessien $\nabla^2 f(\mathbf{x}^k)$ de la fonction f au point \mathbf{x}^k .

N.B. : pour que le problème soit soluble, il suffit que le hessien soit symétrique défini positif.

2/ On cherche alors la direction \mathbf{d}^k de descente. Cette direction de descente est définie par la relation :

$$\mathbf{d}^k = - \left[\nabla^2 f(\mathbf{x}^k) \right]^{-1} \cdot \nabla f(\mathbf{x}^k) \quad (\text{IV.20})$$

Notons $\mathbf{g}^k = \nabla f(\mathbf{x}^k)$.

\mathbf{d}^k est alors solution du système linéaire suivant :

$$\mathbf{B}^k \mathbf{d}^k = -\mathbf{g}^k \quad (\text{IV.21})$$

3/ On déduit \mathbf{x}^{k+1} par la formule itérative de quasi-NEWTON :

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \alpha^k \left[\nabla^2 f(\mathbf{x}^k) \right]^{-1} \cdot \nabla f(\mathbf{x}^k)$$

où α^k minimise la fonction $f(\mathbf{x}^k + \alpha^k \mathbf{d}^k)$ (la valeur optimale de α^k est obtenue par recherche linéaire).

4/ Si $f(\mathbf{x}^{k+1}) < f(\mathbf{x}^k)$ alors \mathbf{x}^{k+1} convient et on passe à l'itération suivante ($k \leftarrow k + 1$).

Sinon : on recalcule la matrice hessienne.

Remise à jour de la matrice hessienne : $\mathbf{B}^{k+1} = \eta_k \mathbf{B}^k + \mathbf{U}^k$.

et dans le cas de la méthode BFGS :

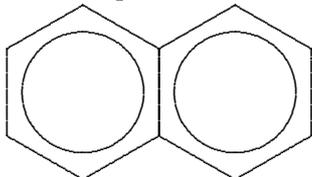
$$\begin{cases} \eta_k = 1 \\ \mathbf{U}^k = \frac{\mathbf{y}^k (\mathbf{y}^k)^T}{(\mathbf{y}^k)^T \mathbf{s}^k} - \frac{\mathbf{B}^k \mathbf{s}^k (\mathbf{s}^k)^T \mathbf{B}^k}{(\mathbf{s}^k)^T \mathbf{B}^k \mathbf{s}^k} \end{cases} \quad (\text{IV.22})$$

avec : $\mathbf{s}^k = \mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k$ et $\mathbf{y}^k = \mathbf{g}^{k+1} - \mathbf{g}^k$.

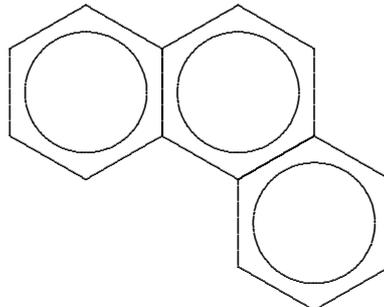
5/ On revient à l'étape 1/ et ainsi de suite.

IV.5.2 Formules développées de certains corps purs

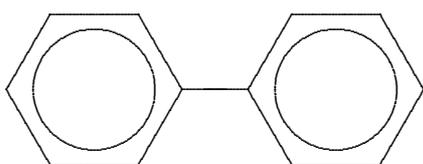
Naphthalène



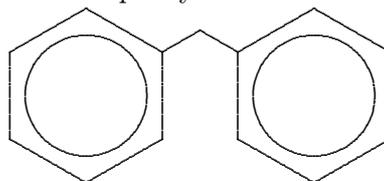
Phénanthrène



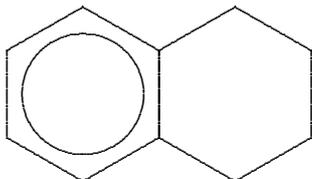
Biphényle



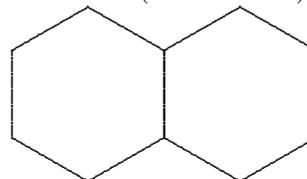
Diphénylméthane



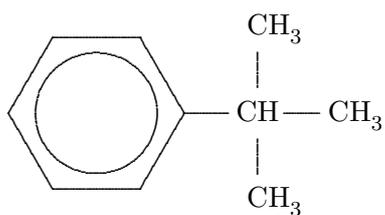
Tétraline



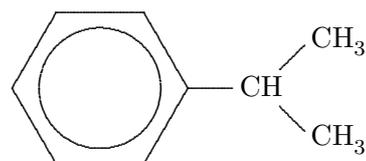
Décaline (cis ou trans)



Tertiobutylbenzène



Cumène



IV.5.3 Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 12 (CO₂)

- [a1] S. Vitu, J.N. Jaubert, J. Pauly, J.L. Daridon, D. Barth, Phase equilibria measurements of CO₂ + methyl cyclopentane and CO₂ + isopropyl cyclohexane binary mixtures at elevated pressures. *J. Supercrit. Fluids* (2008), 44(2), 155-163.
- [a2] V.V. Devlikamov, L.V. Semenova, N.N. Repin, Liquid-gas phase equilibria in the methane-carbon dioxide system. *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Neft Gaz* 25 (1982) 42-46.
- [a3] G.M. Wilson, J.M. Peterson, Enthalpy and phase boundary measurements on carbon dioxide and mixtures of carbon dioxide with methane, ethane and hydrogen sulfide. Gas Processors Association, Research Report RR-12, 1975.
- [a4] B. Bian, Y. Wang, J. Shi, E. Zhao, B.C.Y. Lu, Simultaneous determination of vapor-liquid equilibrium and molar volumes for coexisting phases up to the critical temperature with a static method. *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 177-187.
- [a5] B. Bian, Ph.D. Dissertation, University of Nanjing, 1992.
- [a6] T. Toriumi, G. Kaminishi, Vapor-liquid equilibria in the systems : carbon dioxide-carbon monoxide, carbon dioxide-carbon monoxide-hydrogen, carbon dioxide-methane. *Kenkyu Hokoku - Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai* 14 (1968) 67-79.
- [a7] S.C. Hwang, H.M. Lin, P.S. Chapplelear, R. Kobayashi, Dew point study in the vapor-liquid region of the methane-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 493-497.
- [a8] U.K. Im, F. Kurata, Phase equilibrium of carbon dioxide and light paraffins in presence of solid carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 295-299.
- [a9] H. Knapp, X. Yang, Z. Zhang, Vapor-liquid equilibria in ternary mixtures containing nitrogen, methane, ethane and carbon dioxide at low temperatures and high pressures. *Fluid Phase Equilib.* 54 (1990) 1-18.
- [a10] J. Davalos, W.R. Anderson, R.E. Phelps, A.J. Kidnay, Liquid-vapor equilibria at 250.00 deg.K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 81-84.
- [a11] G. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito, S. Maeda, Vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems containing carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1 (1968) 109-116.
- [a12] H.G. Donnelly, D.L. Katz, Phase equilibria in the carbon dioxide-methane system. *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 511-517.
- [a13] F.A. Soma, A.J. Kidnay, Liquid-vapor equilibria at 270.00 K for systems containing nitrogen, methane, and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 301-305.
- [a14] S.C. Mraw, S.C. Hwang, R. Kobayashi, Vapor-liquid equilibrium of the methane-carbon dioxide system at low temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 135-139.
- [a15] Y. Arai, G. Kaminishi, S. Saito, Experimental determination of the P-V-T-X [pressure-volume-temperature-composition] relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. *J. Chem. Eng. Jpn.* 4 (1971) 113-122.
- [a16] T.A. Al-Sahhaf, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, Liquid + vapor equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + methane system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 22 (1983) 372-380.
- [a17] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, J. Shi, High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 175-186.
- [a18] L.A. Webster, A.J. Kidnay, Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 K and 270 K. *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 759-764.

-
- [a19] N. Xu, J. Dong, Y. Wang, J. Shi, Vapor-liquid equilibria for nitrogen-methane-carbon dioxide system near critical region. *Huagong Xuebao (Chin. Ed.)* 43 (1992) 640-644.
- [a20] M.S.W. Wei, T.S. Brown, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, Vapor + liquid equilibria for the ternary system methane + ethane + carbon dioxide at 230 K and its constituent binaries at temperatures from 207 to 270 K. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 726-731.
- [a21] A. Neumann, W. Walch, Vapor liquid equilibrium carbon dioxide/methane at low temperatures and in the region of low carbon dioxide mole fractions. *Chem. Ing. Tech.* 40 (1968) 241-244.
- [a22] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, P. Kolar, Experimental determination of the critical line for (carbon dioxide + ethane) and calculation of various thermodynamic properties for (carbon dioxide + n-alkane) using the PSRK model. *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 451-464.
- [a23] G. Morrison, J.M. Kincaid, Critical point measurements on nearly polydisperse fluids. *AIChE J.* 30 (1984) 257-262.
- [a24] F. Kurata, G.W. Swift, Experimental measurements of vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide and nitrogen-n-pentane binary systems. Gas Processors Association, Research Report RR-5, 1971
- [a25] N.E. Khazanova, L.S. Lesnevskaya, A.V. Zakharova, Liquid-vapor equilibrium in the ethane- CO_2 system. *Khim. Prom.* (1966) 364-365.
- [a26] K. Ohgaki, T. Katayama, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the ethane-carbon dioxide system at high pressures. *Fluid Phase Equilib.* 1 (1977) 27-32.
- [a27] A. Fredenslund, J. Mollerup, Measurement and prediction of equilibrium ratios for ethane + carbon dioxide system. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 70 (1974) 1653-1660.
- [a28] K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino, M. Hirata, Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperature. *J. Chem. Eng. Jpn.* 7 (1974) 323-328.
- [a29] S.E.M. Hamam, B.C.Y. Lu, Vapor-liquid equilibrium in the ethane-carbon dioxide system. *Can. J. Chem. Eng.* 52 (1974) 283-286.
- [a30] D.B. Robinson, H. Kalra, Phase behavior selected hydrocarbon-non hydrocarbon systems. Gas Processors Association, Proceedings of 53rd Annual Convention (1974) 14-20.
- [a31] R.J. Gugnoni, J.W. Eldridge, V.C. Okay, T.J. Lee, Carbon dioxide-ethane phase equilibrium and densities from experimental measurements and the B-W-R equation. *AIChE J.* 20 (1974) 357-362.
- [a32] T.S. Brown, A.J. Kidnay, E.D. Sloan, Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system. *Fluid Phase Equilib.* 40 (1988) 169-184.
- [a33] A.Q. Clark, K. Stead, (Vapour + liquid) phase equilibria of binary, ternary, and quaternary mixtures of CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , and CO_2 . *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 413-428.
- [a34] J.P. Kuenen, Experiments on the condensation and critical phenomena of some substances and mixtures. *Philos. Mag.* 44 (1897) 174-199.
- [a35] A.R.H. Goodwin, M.R. Moldover, Phase border and density determinations in the critical region of (carbon dioxide + ethane) determined from dielectric permittivity measurements. *J. Chem. Thermodyn.* 29 (1997) 1481-1494.
- [a36] S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, Experimental determination of critical points of pure substances and binary mixtures in a flow apparatus. *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999) 725-728.
- [a37] W.W. Akers, R.E. Kelley, T.G. Lipscomb, Carbon dioxide-propane system. *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2535-2536.
-

- [a38] J.C. Acosta, E. Hevia, S. Leipziger, Dew and bubble point measurements for carbon dioxide-propane mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 304-309.
- [a39] M. Yorizane, S. Yoshimura, H. Masuoka, Measurements and predictions of multicomponent vapor-liquid equilibria. *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 14 (1972) 105-113.
- [a40] B. Yucelen, A.J. Kidnay, Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + propane system from 240 to 330 K at pressures to 15 Mpa. *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 926-931.
- [a41] J.G. Roof, J.D. Baron, Critical loci of binary mixtures of propane with methane, carbon dioxide, and nitrogen. *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 292-293.
- [a42] G.I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahashi, Vapor pressures of binary mixtures of carbon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 Mpa. *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 83-99.
- [a43] J.H. Kim, M.S. Kim, Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 13-19.
- [a44] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane-carbon dioxide system. *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2515-2520.
- [a45] S.E.M. Hamam, B.C.Y. Lu, Isothermal vapor-liquid equilibria in binary system propane-carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 200-204.
- [a46] V.G. Niesen, J.C. Rainwater, Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K. *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 777-795.
- [a47] F.H. Poettmann, D.L. Katz, Phase behavior of binary carbon dioxide-paraffin systems. *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 847-853.
- [a48] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of isobutane-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 298-301.
- [a49] L.A. Weber, Vapor-liquid equilibria measurements for carbon dioxide with normal and iso butane from 250 to 280 K. *Cryogenics* 25 (1985) 338-342.
- [a50] L.A. Weber, Simple apparatus for vapor-liquid equilibrium measurements with data for the binary systems of carbon dioxide with n-butane and isobutane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 171-175.
- [a51] A.D. Leu, D.B. Robinson, Equilibrium phase properties of the n-butane-carbon dioxide and isobutane-carbon dioxide binary systems. *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 444-447.
- [a52] R.H. Olds, H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, The n-butane-carbon dioxide system. *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 475-482.
- [a53] H. Kalra, T.R. Krishnan, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of carbon dioxide-butane and nitrogen-hydrogen sulfide systems at subambient temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 222-225.
- [a54] P.K. Behrens, S.I. Sandler, Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide-1-butene system at 37.7 and 45.0.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 52-56.
- [a55] S.K. Shibata, S.I. Sandler, High-pressure vapor-liquid equilibria involving mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 291-298.
- [a56] T.S. Brown, V.G. Niesen, E.D. Sloan, A.J. Kidnay, Vapor-liquid equilibria for the binary systems of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane at temperatures from 220 to 344 K. *Fluid Phase Equilib.* 53 (1989) 7-14.
- [a57] V.G. Niesen, (Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide + n-butane) at 311 to 395 K. *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 915-923.

-
- [a58] M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-liquid equilibrium in the binary system carbon dioxide + n-butane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 324-328.
- [a59] J.J.C. Hsu, N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 1. Carbon dioxide + n-butane. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 485-491.
- [a60] P. Traub, K. Stephan, High-pressure phase equilibria of the system CO_2 -water-acetone measured with a new apparatus. *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 751-758.
- [a61] G.J. Besserer, D.B. Robinson, High-pressure autocollimating refractometer for determining coexisting liquid and vapor phase densities. *Can. J. Chem. Eng.* 49 (1971) 651-656.
- [a62] M. Hirata, S. Suda, Equilibrium measurements by the vapor-liquid flow method. Vapor-liquid equilibrium measurements for three binary mixtures of n-butane at 0.deg.C. *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 10 (1968) 20-27.
- [a63] R.H. Wang, Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, Texas, 1963.
- [a64] K. Fischer, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, Oldenburg, 1990.
- [a65] K. Stead, J.M. Williams, Apparatus for studying phase equilibria : phase equilibria of (carbon dioxide + 2,2-dimethylpropane) in the temperature range 220 to 300 K and at pressures up to 6.7 Mpa. *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 265-275.
- [a66] W.K. Tolley, Ph.D. Dissertation, Brigham Young University, Provo, 1990.
- [a67] A.D. Leu, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of the neopentane-carbon dioxide binary system. *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 313-316.
- [a68] N.N. Shah, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide + 2,2-dimethylpropane from 262 to 424 K at pressures to 8.4 Mpa. *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 278-283.
- [a69] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of isopentane-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 93-96.
- [a70] A.D. Leu, D.B. Robinson, Equilibrium phase properties of selected carbon dioxide binary systems : n-pentane-carbon dioxide and isopentane-carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 447-450.
- [a71] F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and saturated densities up to 45 MPa and 433 K. *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984) 944-951.
- [a72] H. Cheng, Private communication.
- [a73] G.S. Gurdial, N.R. Foster, S.L.J. Yun, K.D. Tilly, Phase behavior of supercritical fluid-entrainer systems. *ACS Symp. Ser.* 514 (1993) 34-45.
- [a74] K. Nagahama, K. Kato, S. Oba, M. Hirata, High pressure vapor-liquid equilibria for systems containing carbon dioxide, pentane and heptane at 343 K. *Sekiyu Gakkaishi* 27 (1984) 506-511.
- [a75] G.J. Besserer, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 416-419.
- [a76] H. Cheng, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide + n-pentane from 252 to 458 K at pressures to 10 Mpa. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 319-323.
- [a77] E. Levitskaya, K. Pryannikov, Equilibrium between liquid and vapor in the binary system of hydrogen and ethane. *Zh. Tekh. Fiz.* 9 (1939) 1849-1853.
- [a78] N. Xu, J. Yao, Y. Wang, J. Shi, B.C.Y. Lu, Vapor-liquid equilibria of five binary systems containing R-22. *Fluid Phase Equilib.* 69 (1991) 261-270.
-

- [a79] K. Tochigi, K. Hasegawa, N. Asano, K. Kojima, Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + pentane and carbon dioxide + toluene systems. *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 954-956.
- [a80] T. Sako, I. Hayano, T. Sugeta, N. Nakazawa, T. Hakuta, M. Sato, H. Yoshitome, High pressure vapor-liquid equilibriums for binary systems of carbon dioxide-pentane, -isoprene, -1-pentene and -2-pentene. *Sekiyu Gakkaishi* 29 (1986) 228-233.
- [a81] J. Chen, W. Wu, B. Han, L. Gao, T. Mu, Z. Liu, T. Jiang, J. Du, Phase behavior, densities, and isothermal compressibility of CO_2 + pentane and CO_2 + acetone systems in various phase regions. *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1544-1548.
- [a82] F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat, J.N. Jaubert, Solubility of CO_2 in branched alkanes in order to extend the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature-dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to such systems. *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 157-168.
- [a83] B. Wang, J. He, D. Sun, R. Zhang, B. Han, Solubility of chlorobutane, ethyl methacrylate and trifluoroethyl acrylate in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 239 (2005) 63-68.
- [a84] K. Ohgaki, T. Katayama, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures : methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems. *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 53-55.
- [a85] Y.H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120 .degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 53-55.
- [a86] Z. Wagner, I. Wichterle, High-pressure vapour-liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane. *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) 109-123.
- [a87] E.R. Shenderei, F.P. Ivanovskii, Solubility of carbon dioxide in hexane, n-heptane, and n-octane under pressure at a low temperature. *Khim. Prom.* (1964) 506-508.
- [a88] D. Chen, W. Chen, Phase equilibria of n-hexane and n-octane in critical carbon dioxide. *Huaxue Gongcheng* 20 (1992) 66-69.
- [a89] E.J. Choi, S.D. Yeo, Critical properties for carbon dioxide + n-alkane mixtures using a variable-volume view cell. *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 714-716.
- [a90] E. Nemati Lay, V. Taghikhani, C. Ghotbi, Measurement and correlation of CO_2 solubility in the systems of CO_2 + toluene, CO_2 + benzene, and CO_2 + n-hexane at near-critical and supercritical conditions. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2197-2200.
- [a91] H. Kalra, H. Kubota, D.B. Robinson, H.J. Ng, Equilibrium phase properties of the carbon dioxide-n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 317-321.
- [a92] H. Inomata, K. Tuchiya, K. Arai, S. Saito, Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus. *J. Chem. Eng. Jpn.* 19 (1986) 386-391.
- [a93] A. Fenghour, J.P.M. Trusler, W.A. Wakeham, Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane, n-heptane and n-hexadecane. *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 349-358.
- [a94] Y. He, Z. Luo, S. Ma, Y. Hu, Measuring phase equilibria of carbon dioxide-n-heptane system by stoichiometry. *Huadong Ligong Daxue Xuebao* 20 (1994) 79-84.
- [a95] H. Hiraoka, J.H. Hildebrand, The solubility and entropy of solution of certain gases in (C4F9)3N, CCl2F·CClF2, and 2,2,4-(CH3)3C5H9. *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 213-214.
- [a96] J.M. Prausnitz, P.R. Benson, Solubility of liquids in compressed hydrogen, nitrogen, and carbon dioxide. *AIChE J.* 5 (1959) 161-164.

-
- [a97] B. Han, H. Yan, R. Hu, Solubility of CO_2 in a mixed solvent of n-octane and i-octane at elevated pressures. *Themochim. Acta* 169 (1990) 217-221.
- [a98] J. Yu, S. Wang, Y. Tian, Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO_2 + octane to high temperatures and high pressures. *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 6-14.
- [a99] M.A. Barrufet, J.F.S. Wirawan, G.A. Iglesias-Silva, An efficient procedure to measure bubble point pressures for hydrocarbon + CO_2 mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 1072-1075.
- [a100] G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E.U. Franck, Phase equilibria and critical phenomena in binary mixed systems to 1500 bars. Carbon dioxide with n-octane, n-undécane, n-tridécane, and n-hexadécane. *Chem. Ing. Tech.* 39 (1967) 649-656.
- [a101] W.L. Weng, M.J. Lee, Vapor-liquid equilibrium of the octane/carbon dioxide, octane/ethane, and octane/ethylene systems. *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 213-215.
- [a102] Z. Yun, M. Shi, J. Shi, High pressure vapor-liquid phase equilibria for carbon dioxide-n-octane and carbon dioxide-n-nonane. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 9 (1995) 396-399.
- [a103] W.C. Stewart, R.F. Nielsen, Phase equilibria for mixtures of carbon dioxide and several normal saturated hydrocarbons. *Bull. Earth Miner. Sci. Exp. Stn.* 62 (1953) 19-29.
- [a104] M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray, P. Davidson, *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science, 1983.
- [a105] R. Jimenez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + octane and carbon dioxide + décane systems. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1624-1628.
- [a106] D.W. Jennings, R.C. Schucker, Comparison of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of CO_2 or propane with nonane and C9 alkylbenzenes. *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 831-838.
- [a107] L.E. Camacho-Camacho, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martinez-Ramirez, New isothermal vapor-liquid equilibria for the CO_2 + n-nonane, and CO_2 + n-undecane systems. *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45-50.
- [a108] N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 2. Carbon dioxide + n-decane. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 168-171.
- [a109] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-decane- CO_2 system. *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 508-513.
- [a110] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-decane and carbon dioxide + n-hexadecane. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 138-140.
- [a111] B. Han, D.Y. Peng, C.T. Fu, G. Vilcsak, An apparatus for phase equilibrium studies of carbon dioxide + heavy hydrocarbon systems. *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 1164-1171.
- [a112] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide/n-decane, carbon dioxide/tetralin, and carbon dioxide/n-decane/tetralin at 71.1 and 104.4.degree. C. *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 26-29.
- [a113] W.R. Adams, J.A. Zollweg, W.B. Streett, S.S.H. Rizvi, New apparatus for measurement of supercritical fluid-liquid phase equilibria. *AIChE J.* 34 (1988) 1387-1391.
- [a114] S.J. Chen, R.E. Randelman, R.L. Seldomridge, M. Radosz, Mass spectrometer composition probe for batch cell studies of supercritical fluid phase equilibria. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 211-216.
-

CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE

- [a115] K. Chylinski, J. Gregorowicz, Solubilities of 1-propanol and 1,2-propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements. *Fluid Phase Equilib.* 143 (1998) 163-172.
- [a116] R. Eustaquio-Rincon, A. Trejo, Solubility of n-octadecane in supercritical carbon dioxide at 310, 313, 333, and 353 K, in the range 10-20 Mpa. *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 231-239.
- [a117] Y. Iwai, N. Hosotani, T. Morotomi, Y. Koga, Y. Arai, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + linalool. *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 900-902.
- [a118] A.A. Kulkarni, B.Y. Zarah, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-equilibriums behavior of system carbon dioxide-n-decane at low temperatures. *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 92-94.
- [a119] S. Tsuji, S. Tanaka, T. Hiaki, R. Saito, Measurements of bubble point pressure for CO_2 + decane and CO_2 + lubricating oil. *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 87-92.
- [a120] R.D. Shaver, R.L. Robinson, K.A.M. Gasem, An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions : data for carbon dioxide + decane. *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 43-66.
- [a121] J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, Three-phase liquid-liquid-vapor equilibriums behavior of certain binary carbon dioxide-n-paraffin systems. *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 256-258.
- [a122] A.B. de Haan, Ph.D. Dissertation, The Delft University of Technology, 1991.
- [a123] F. Ampueda Ramos, Ph.D. Dissertation, Claude Bernard Lyon 1 University, 1986.
- [a124] A. Henni, S. Jaffer, A.E. Mather, Solubility of N_2O and CO_2 in n-dodecane. *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 554-557.
- [a125] I. Nieuwoudt, M. du Rand, Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 185-199.
- [a126] H. Gardeler, K. Fischer, J. Gmehling, Experimental determination of vapor-liquid equilibrium data for asymmetric systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1051-1056.
- [a127] R. Enick, G.D. Holder, B.I. Morsi, Critical and three phase behavior in the carbon dioxide/tridecane system. *Fluid Phase Equilib.* 22 (1985) 209-224.
- [a128] D.J. Fall, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor phase equilibria of the binary system carbon dioxide + n-tridecane. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 276-279.
- [a129] M. Kato, K. Aizawa, T. Kanahira, H. Tanaka, T. Muramatsu, T. Ozawa, B.C.Y. Lu, A new experimental method for measuring gas solubilities in nonvolatile liquid mixtures. *Sekiyu Gakkaishi* 35 (1992) 318-323.
- [a130] J. van der Steen, T.W. de Loos, J. de Swan Arons, The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + n-alkane systems. *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 353-367.
- [a131] A. Danesh, A.C. Todd, J. Somerville, A. Dandekar, Direct measurement of interfacial tension, density, volume, and compositions of gas-condensate system. *Chem. Eng. Res. Des.* 68 (1990) 325-330.
- [a132] K.A.M. Gasem, K.B. Dickson, P.B. Dulcamara, N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 5. Carbon dioxide + n-tetradecane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 191-195.
- [a133] S. Laugier, D. Richon, H. Renon, Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus. *Fluid Phase Equilib.* 54 (1990) 19-34.
- [a134] L.S. Wang, Z.X. Lang, T.M. Guo, Measurement and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 117 (1996) 364-372.

-
- [a135] A. Scheidgen, Fluidphasengleichgewichte von CO_2 + 1-nonanol + pentadecan und CO_2 + 1-nonanol + hexadecan bis 100 MPa. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1994.
- [a136] A. Scheidgen, Fluidphasengleichgewichte binärer und ternärer Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 MPa. Ph.D. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1997.
- [a137] H. Tanaka, Y. Yamaki, M. Kato, Solubility of carbon dioxide in pentadecane, hexadecane, and pentadecane + hexadecane. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 386-388.
- [a138] M.B. King, K. Kassim, T.R. Bott, J.R. Sheldon, R.S. Mahmud, Prediction of mutual solubilities of heavy components with super-critical and slightly sub-critical solvents : the role of equations of state and some applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 812-820.
- [a139] A.H. Meldrum, R.F. Nielsen, Three-phase equilibria for carbon dioxide-hydrocarbon mixtures. *Prod. Mon.* 16 (1955) 22-35.
- [a140] T. Charoensombut-Amon, R.J. Martin, R. Kobayashi, Application of a generalized multi-property apparatus to measure phase equilibrium and vapor phase densities of supercritical carbon dioxide in n-hexadecane systems up to 26 Mpa. *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 89-104.
- [a141] R. D'Souza, J.N. Patrick, A.S. Teja, High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems. *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 319-323.
- [a142] G. Brunner, J. Teich, R. Dohrn, Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 100 (1994) 253-268.
- [a143] A. Kordikowski, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low-volatility organic substances up to 100 MPa and 393 K : Cosolvency effects and miscibility windows. *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 149-162.
- [a144] M. Spee, G.M. Schneider, Fluid phase equilibrium studies on binary and ternary mixtures of carbon dioxide with hexadecane, 1-dodecanol, 1,8-octanediol and dotriacontane at 393.2 K and at pressures up to 100 Mpa. *Fluid Phase Equilib.* 65 (1991) 263-274.
- [a145] B.B. Breman, A.A.C.M. Beenackers, E.W.J. Rietjens, R.J.H. Stege, Gas-liquid solubilities of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, water, 1-alcohols and n-paraffins in hexadecane, octacosane, 1-hexadecanol, phenanthrene, and tetraethylene glycol at pressures up to 5.5 MPa and temperatures from 293 to 553 K. *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 647-666.
- [a146] H. Pöhler, Fluidphasengleichgewichte binärer und ternärer Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bei temperaturen von 303 K bis 393 K und drücken von 10 Mpa bis 100 MPa. Ph.D. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1994.
- [a147] H. Kim, H.M. Lin, K.C. Chao, Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + n-propylcyclohexane and carbon dioxide + n-octadecane. *AIChE Symp. Ser.* 81 (1985) 96-101.
- [a148] K. Ohgaki, I. Tsukahara, T. Katayama, High-pressure phase equilibria for octadecane-carbon dioxide and octadecane-ethane systems at 25°C and 40°C. *Kagaku Kogaku Rombunshu* 10 (1984) 372-376.
- [a149] S. Takishima, S. Hiraoka, Y. Suzuki, Y. Sato, H. Masuoka, *Proc. of 8th Int. Conf. on Prop. Phase Equil. Prod. & Proc. Des.*, (1998).
- [a150] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 82-88.
-

- [a151] M.M. Elbaccouch, V.I. Bondar, R.G. Carbonell, C.S. Grant, Phase equilibrium behavior of the binary systems CO_2 + nonadecane and CO_2 + soysolv and the ternary system CO_2 + soysolv + quaternary ammonium chloride surfactant. *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1401-1406.
- [a152] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, Solubility of carbon dioxide in eicosane, docosane, tetracosane, and octacosane at temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 181-193.
- [a153] K.A.M. Gasem, R.L. Robinson, Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C20-C44) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 53-56.
- [a154] K. Kato, K. Nagahama, M. Hirata, Generalized interaction parameters for the Peng-Robinson equation of state : Carbon dioxide-n-paraffin binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 7 (1981) 219-231.
- [a155] S.H. Huang, H.M. Lin, K.C. Chao, Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-eicosane. *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 145-147.
- [a156] G.X. Feng, A.E. Mather, Solubility of hydrogen sulfide in n-eicosane at elevated pressure. *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 412-413.
- [a157] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-equilibriums behavior of systems carbon dioxide-n-eicosane and carbon dioxide-n-decane-n-eicosane. *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 311-313.
- [a158] B.J. Schwarz, J.M. Prausnitz, Solubilities of methane, ethane, and carbon dioxide in heavy fossil-fuel fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2360-2366.
- [a159] C.H. Kim, P. Vimalchand, M.D. Donohue, Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with benzene, toluene and p-xylene. *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 299-311.
- [a160] M.K. Gupta, Y.H. Li, B.J. Hulsey, R.L. Robinson, Phase equilibrium for carbon dioxide-benzene at 313.2, 353.2, and 393.2 K. *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 55-57.
- [a161] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Vapor-liquid equilibria for CO_2 /hydrocarbon mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilib.* 36 (1987) 107-119.
- [a162] P.G. Bendale, R.M. Enick, Use of carbon dioxide to shift benzene/acetone and benzene/cyclohexane azeotropes. *Fluid Phase Equilib.* 94 (1994) 227-253.
- [a163] N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 3. CO_2 + cyclohexane. 4. CO_2 + benzene. *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 369-371.
- [a164] J. McRay Anderson, M.W. Barrick, R.L. Robinson, Solubilities of carbon dioxide in cyclohexane and trans-decalin at pressures to 10.7 MPa and temperatures from 323 to 423 K. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 172-175.
- [a165] W.B. Kay, A. Kreglewski, Critical-locus curves and liquid-vapor equilibria in the binary systems of benzene with carbon dioxide and sulfur dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 11 (1983) 251-265.
- [a166] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, Gas-liquid equilibrium in mixtures of carbon dioxide + toluene and carbon dioxide + m-xylene. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 246-248.
- [a167] W.O. Morris, M.D. Donohue, Vapor-liquid equilibria in mixtures containing carbon dioxide, toluene, and 1-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 259-263.
- [a168] J.H. Hong, R. Kobayashi, Multicomponent vapor-liquid equilibria measurements for the development of an extractive distillation process for the processing of gas issuing from a carbon dioxide/EOR project. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 584-589.

-
- [a169] D. Walther, B. Platzler, G. Maurer, High-pressure (vapour + liquid) equilibria of (carbon dioxide + methylbenzene or 1,2-dimethylbenzene or 1,3-dimethylbenzene or 1,4-dimethylbenzene) at temperatures between 313 K and 393 K and pressures up to 17.3 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 387-399.
- [a170] S.D. Fink, H.C. Hershey, Modeling the vapor-liquid equilibria of 1,1,1-trichloroethane + carbon dioxide and toluene + carbon dioxide at 308, 323, and 353 K. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 295-306.
- [a171] U. Wäterling, D. Zheng, H. Knapp, Vapor-liquid equilibria at high temperatures and pressures in binary mixtures containing hydrogen, methane, and carbon dioxide with high boiling hydrocarbons : experimental equipment and results. *Chem. Eng. Process.* 29 (1991) 155-164.
- [a172] H.J. Ng, D.B. Robinson, Equilibrium-phase properties of the toluene-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 325-327.
- [a173] K.W. Cheng, M. Tang, Y.P. Chen, Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 181 (2001) 1-16.
- [a174] L.B. Chen, X.G. Fang, Phase equilibria and CO_2 distribution in the CO_2 -epoxide-toluene systems. *J. Nat. Gas Chem.* 3 (1994) 255-266.
- [a175] L.R. Field, E. Wilhelm, R. Battino, The solubility of gases in liquids 6. Solubility of N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , and CF_4 in methylcyclohexane and toluene at 283 to 313 K. *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 237-243.
- [a176] E.R. Shenderei, Ya.D. Zelvenskii, F.P. Ivanovskii, The solubility of carbon dioxide in methyl ethyl ketone, ethyl acetate, and toluene, under pressure at low temperatures. *Khim. Prom.* (1960) 18-22.
- [a177] H. Zhang, Z. Liu, B. Han, Critical points and phase behavior of toluene- CO_2 and toluene- H_2 - CO_2 mixture in CO_2 -rich region. *J. Supercrit. Fluids* 18 (2000) 185-192.
- [a178] C.J. Chang, The solubility of carbon dioxide in organic solvents at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 235-242.
- [a179] A.L. Muhlbauer, J.D. Raal, Measurement and thermodynamic interpretation of high-pressure vapour-liquid equilibria in the toluene- CO_2 system. *Fluid Phase Equilib.* 64 (1991) 213-236.
- [a180] J.T. Reaves, A.T. Griffith, C.B. Roberts, Critical properties of dilute carbon dioxide + entrainer and ethane + entrainer mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 683-686.
- [a181] H. Schlichting, R. Langhorst, H. Knapp, Saturation of high pressure gases with low volatile solvents : experiments and correlation. *Fluid Phase Equilib.* 84 (1993) 143-163.
- [a182] S. Yao, H. Chen, Z. Zhu, Gas-liquid equilibria of the carbon dioxide-toluene system. *Ranliao Huaxue Xuebao* 13 (1985) 297-304.
- [a183] S.D. Park, C.H. Kim, C.S. Choi, Phase equilibria and mixture densities measurements of carbon dioxide-toluene system under high pressure. *Hwahak Konghak* 28 (1990) 438-443.
- [a184] M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C.A. Eckert, High-pressure vapor-liquid equilibria of some carbon dioxide + organic binary systems. *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 60-65.
- [a185] J. Wu, Q. Pan, G.L. Rempel, Pressure-density-temperature behavior of CO_2 /acetone, CO_2 /toluene, and CO_2 /monochlorobenzene mixtures in the near-critical region. *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 976-979.
- [a186] C.J. Chang, C.Y. Chen, H.C. Lin, Solubilities of carbon dioxide and nitrous oxide in cyclohexanone, toluene, and N,N-dimethylformamide at elevated pressures. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 850-855.
-

- [a187] J. Zhang, L. Gao, X. Zhang, B. Zong, T. Jiang, B. Han, Phase behaviors, density, and isothermal compressibility of styrene + CO_2 , ethylbenzene + CO_2 , and ethylbenzene + styrene + CO_2 systems. *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1818-1822.
- [a188] R.S. Mohamed, G.D. Holder, High pressure phase behavior in systems containing CO_2 and heavier compounds with similar vapor pressures. *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 295-317.
- [a189] A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer, High-pressure vapour-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and benzene compounds : experimental data for mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, and their correlation with the generalized Bender and Skjold-Jørgensen's group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilib.* 97 (1994) 167-189.
- [a190] C.S. Tan, S.J. Yarn, J.H. Hsu, Vapor-liquid equilibria for the systems carbon dioxide-ethylbenzene and carbon dioxide-styrene. *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 23-25.
- [a191] H.J. Ng, S.S. Huang, D.B. Robinson, Equilibrium phase properties of selected m-xylene binary systems. m-xylene-methane and m-xylene-carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 119-122.
- [a192] J.H. Vera, H. Orbey, Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with 2-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, and m-xylene at 303.15, 323.15, and 343.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 269-272.
- [a193] M.C. Thies, M.E. Paulaitis, Vapor-liquid equilibrium for 1-methylnaphthalene/methanol mixtures at elevated temperatures and pressures. *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 438-440.
- [a194] S. Laugier, P. Alali, A. Valtz, A. Chareton, F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, Vapor-liquid equilibria measurements on the systems N_2 -n-propylcyclohexane, CO_2 -n-propylcyclohexane, CH_4 -n-propylcyclohexane, CH_4 -n-propylbenzene and CO_2 -n-propylbenzene. Gas Processors Association, Research Report RR-75, 1984.
- [a195] H. Renon, S. Laugier, J. Schwartzentruber, D. Richon, New determinations of high pressure vapor-liquid equilibria in binary systems containing n-propylbenzene with nitrogen or carbon dioxide consistent with the prausnitz-keeler test. *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 285-298.
- [a196] A. Bamberger, G. Maurer, High-pressure vapor-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and aromatic hydrocarbons : Experimental data and correlation for CO_2 + acetophenone, CO_2 + 1-chloronaphthalene, CO_2 + methyl benzoate and CO_2 + n-propylbenzene. *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 115-127.
- [a197] R.N. Occhiogrosso, J.T. Igel, M.A. McHugh, Phase behavior of carbon dioxide-aromatic hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 26 (1986) 165-179.
- [a198] D.B. Robinson, S.S. Huang, The equilibrium phase properties of selected m-xylene and mesitylene binary systems : m-xylene-mesitylene- H_2S , mesitylene- CO_2 . Gas Processors Association, Research Report RR-43, 1980.
- [a199] S.S. Huang, D.B. Robinson, The equilibrium phase properties of selected mesitylene binary systems : mesitylene-methane and mesitylene-carbon dioxide. *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 126-130.
- [a200] M. Yanagiuchi, T. Ueda, K. Matsubara, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Fundamental investigation on supercritical extraction of coal-derived aromatic compounds. *J. Supercrit. Fluids* 4 (1991) 145-151.
- [a201] D.S. Jan, F.N. Tsai, Modeling phase behavior of carbon dioxide with aromatic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1965-1970.
- [a202] S. Mitra, J.W. Chen, D.S. Viswanath, Solubility and partial molar volumes of heavy aromatic hydrocarbons in super critical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 35-37.

-
- [a203] M.W. Barrick, J. McRay Anderson, R.L. Robinson, Solubilities of carbon dioxide in naphthalene, phenanthrene, and pyrene at pressures to 10.6 MPa and temperatures from 373 to 433 K. *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 372-374.
- [a204] P.L. Cheong, D. Zhang, K. Ohgaki, B.C.Y. Lu, High pressure phase equilibria for binary systems involving a solid phase. *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 555-562.
- [a205] S.P. Hong, K.D. Luks, Multiphase equilibria of the mixture carbon dioxide + toluene + naphthalene. *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 133-144.
- [a206] Yu.V. Tsekhanskaya, M.B. Iomtev, E.V. Mushkina, Solubility of naphthalene in ethylene and in carbon dioxide under pressure. *Zh. Fiz. Khim.* 38 (1964) 2166-2171.
- [a207] G.L. White, C.T. Lira, Multiphase behavior of carbon dioxide with solid aromatics. *Fluid Phase Equilib.* 78 (1992) 269-284.
- [a208] S.T. Chung, K.S. Shing, Multiphase behavior of binary and ternary systems of heavy aromatic hydrocarbons with supercritical carbon dioxide : Part I. Experimental results. *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 321-341.
- [a209] M. McHugh, M.E. Paulaitis, Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 326-329.
- [a210] H.B. Wang, T. Wang, Z.Y. Shen, Solubility of diethyl ammonium diethyldithiocarbamate (Et₂NH₂DDC) in supercritical carbon dioxide. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 15 (2001) 472-475.
- [a211] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, Y. Yamini, Extraction of uranium from solid matrices using modified supercritical fluid CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001) 163-169.
- [a212] H. Chang, D.G. Morrell, Solubilities of methoxy-1-tetralone and methyl nitrobenzoate isomers and their mixtures in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 74-78.
- [a213] E. Reverchon, P. Russo, A. Stassi, Solubilities of solid octacosane and triacontane in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 458-460.
- [a214] J.M. Dobbs, J.M. Wong, K.P. Johnston, Nonpolar co-solvents for solubility enhancement in supercritical fluid carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 303-308.
- [a215] G.T. Liu, K. Nagahama, Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* 9 (1996) 152-160.
- [a216] A. Stassi, R. Bettini, A. Gazzaniga, F. Giordano, A. Schiraldi, Assessment of solubility of ketoprofen and vanillic acid in supercritical CO₂ under dynamic conditions. *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 161-165.
- [a217] Q. Ren, B. Su, M. Huang, P. Wu, Solubility of troeger's base in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 464-466.
- [a218] A. Kalaga, M. Trebble, Density changes in supercritical solvent + hydrocarbon solute binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 1063-1066.
- [a219] G. Madras, C. Erkey, A. Akgerman, A new technique for measuring solubilities of organics in supercritical fluids. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 422-423.
- [a220] Y. Iwai, H. Yamamoto, M. Sohda, Y. Tanaka, T. Shimizu, Y. Arai, A flow-type apparatus for measurement of solubilities of coal-derived components in supercritical fluid. *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* 49 (1989) 175-184.
- [a221] J.W. Chen, F.N. Tsai, Solubilities of methoxybenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 107 (1995) 189-200.
- [a222] Y. Iwai, T. Fukuda, Y. Koga, Y. Arai, Solubilities of myristic acid, palmitic acid, and cetyl alcohol in supercritical carbon dioxide at 35.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 430-432.
-

*CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE*

- [a223] M.R. Fat'hi, Y. Yamini, H. Sharghi, M. Shamsipur, Solubilities of some 1,4-Dihydroxy-9,10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 400-402.
- [a224] Y. Yamini, M.R. Fat'hi, N. Alizadeh, M. Shamsipur, Solubility of dihydroxybenzene isomers in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 299-305.
- [a225] M. Sauceau, J. Fages, J.J. Letourneau, D. Richon, A novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical phases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4609-4614.
- [a226] A. Hourri, J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant : Application to CO_2 -naphthalene. *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 2732-2737.
- [a227] J. Garcia-Gonzales, M.J. Molina, F. Rodriguez, F. Mirada, Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 918-921.
- [a228] Q. Ren, B. Su, M. Huang, P. Wu, Determination of solid solubility in supercritical carbon dioxide by dynamic method. *Huaxue Gongcheng* 29 (2001) 52-54.
- [a229] A. Diefenbacher, M. Türk, Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process. *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 175-184.
- [a230] B.C.Y. Lu, D. Zhang, Solid-supercritical fluid phase equilibria. *Pure & Appl. Chem.* 61 (1989) 1065-1074.
- [a231] R.A. Harris, M. Wilken, K. Fischer, T.M. Letcher, J.D. Raal, D. Ramjugernath, High pressure vapor-liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with naphthalene and benzoic acid. *Fluid Phase Equilib.* 260 (2007) 60-64.
- [a232] D.L. Tiffin, A.L. DeVera, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-equilibriums behavior of the binary systems carbon dioxide-n-butylbenzene and carbon dioxide-trans-decalin. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 45-47.
- [a233] H.M. Sebastian, G.D. Nageshwar, H.M. Lin, K.C. Chao, Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + diphenylmethane and carbon dioxide + 1-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 145-147.
- [a234] C.H. Kim, A.B. Clark, P. Vimalchand, M.D. Donohue, High-pressure binary phase equilibria of aromatic hydrocarbons with carbon dioxide and ethane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 391-395.
- [a235] R.J. Lee, K.C. Chao, Extraction of 1-methylnaphthalene and m-cresol with supercritical carbon dioxide and ethane. *Fluid Phase Equilib.* 43 (1988) 329-340.
- [a236] C.J. Gregg, M. Radosz, Vapor-liquid equilibria for carbon dioxide and 1-methylnaphthalene : experiment and correlation. *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 211-223.
- [a237] L.E. Gutierrez, K.D. Luks, Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria of the binary mixture carbon dioxide + 1-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 679-682.
- [a238] A.A. Kulkarni, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-equilibriums behavior of systems carbon dioxide-2-methylnaphthalene and carbon dioxide-n-decane-2-methylnaphthalene. *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 349-354.
- [a239] D. Zhang, L. Wang, W. Sheng, B.C.Y. Lu, Experimental determination of P-X, L = G critical locus and UCEP for biphenyl-carbon dioxide mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1352-1356.
- [a240] R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis, Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 257-259.
- [a241] D. Zudkevitch, N.J. Weinstein, T.E. Daubert, Present phase equilibrium data and correlations in view of needs for producing fluid fuels from coal. *Proc. NPL Conf.* (1978) 87-102.

-
- [a242] J.S. Yau, F.N. Tsai, Solubility of carbon dioxide in phenanthrene and in pyrene. *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 295-297.
- [a243] G.G. Haselden, P. Snowden, Equilibrium properties of the carbon dioxide + propylene and carbon dioxide + cyclopropane systems at low temperatures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 58 (1962) 1515-1528.
- [a244] C.J. Eckert, S.I. Sandler, Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide-cyclopentane system at 37.7, 45.0, and 60.0.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 26-28.
- [a245] P. Marathe, S.I. Sandler, High-pressure vapor-liquid equilibrium of some binary mixtures of cyclopentane, argon, nitrogen, N-butane, and neopentane. *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 192-197.
- [a246] N.N. Shah, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-liquid equilibrium in the system carbon dioxide + cyclopentane from 275 to 493 K at pressures to 12.2 Mpa. *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 188-192.
- [a247] I.R. Krichevskii, G.A. Sorina, Gas-liquid phase equilibria in the systems cyclohexane-carbon dioxide and cyclohexane-nitrous oxide. *Zh. Fiz. Khim.* 34 (1960) 1420-1424.
- [a248] S.K. Shibata, S.I. Sandler, High pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 419-424.
- [a249] T.A. Al-Sahhaf, R.S. Al-Ameeri, S.E.M. Hamam, Bubble point measurements for the ternary system : Carbon dioxide, cyclohexane and naphthalene. *Fluid Phase Equilib.* 53 (1989) 31-37.
- [a250] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, Multicomponent solubilities of reactants and products of cyclohexane oxidation in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4713-4717.
- [a251] N. Zhang, X. Zheng, High pressure vapor-liquid equilibria of two binary systems containing CO_2 . *Nat. Gas Chem. Ind.* 22 (1997) 54-57.
- [a252] Y. Feng, W. Hu, Y. Hou, Gas-liquid equilibria for carbon dioxide-cyclohexane and carbon dioxide-cyclohexanone systems. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 6 (1992) 19-24.
- [a253] Kh. Nasrifar, M.M. Mooijer-van den Heuvel, C.J. Peters, Sh. Ayatollahi, M. Moshfeghian, Measurements and modeling of bubble points in binary carbon dioxide systems with tetrahydropyran and methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 1-14.
- [a254] H.J. Ng, D.B. Robinson, The equilibrium phase properties of selected naphthenic binary systems : Carbon dioxide-methylcyclohexane, hydrogen sulfide-methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 2 (1979) 283-292.
- [a255] H. Zhang, B. Han, Z. Hou, Z. Liu, Measurement of critical points of the methylcyclohexane (MCH)- H_2 - CO_2 system in the CO_2 -rich region. *Fluid Phase Equilib.* 179 (2001) 131-138.
- [a256] D.B. Robinson, C.J. Chen, H.J. Ng, The equilibrium phase properties of selected naphthenic binary systems : ethylcyclohexane-carbon dioxide, ethylcyclohexane-nitrogen and ethylcyclohexane-methane. *Gas Processors Association, Research Report RR-58*, 1981.
- [a257] H.M. Sebastian, G.D. Nageshwar, H.M. Lin, K.C. Chao, Gas-liquid equilibria in mixtures of carbon dioxide and tetralin at elevated temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 4 (1980) 257-260.
- [a258] D. Walther, G. Maurer, High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + benzonitrile, CO_2 + benzyl alcohol, CO_2 + 2-tert-butylphenol, CO_2 + methoxybenzene, and CO_2 + 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 20 Mpa. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 247-249.
- [a259] H.S. Byun, C.H. Kim, C. Kwak, High pressure phase equilibria of carbon dioxide-a-tetralone and carbon dioxide-a-tetralone-tetralin system. *Hwahak Konghak* 31 (1993) 94-98.
-

*CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE*

- [a260] H.S. Byun, C.H. Kim, C. Kwak, High pressure binary phase equilibria of carbon dioxide-tetralin system. *Hwahak Konghak* 30 (1992) 387-392.
- [a261] M. Mukhopadhyay, S.K. De, Fluid phase behavior of close molecular weight fine chemicals with supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 909-913.
- [a262] J.R. DiAndreth, J.M. Ritter, M.E. Paulaitis, Experimental technique for determining mixture compositions and molar volumes of three or more equilibrium phases at elevated pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 337-343.
- [a263] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Measurement of vapor-liquid equilibria at elevated temperatures and pressures using a flow type apparatus. *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 225-232.

IV.5.4 Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 13 (N₂)

- [b1] Yucelen, B. ; Kidnay, A. J. Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44(5), 926-931.
- [b2] Brown, T. S. ; Niesen, V. G. ; Sloan, E. D. ; Sloan, E. D. ; Kidnay, A. J. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane at temperatures from 220 to 344 K. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 53, 7-14.
- [b3] Brown, T. S. ; Sloan, E. D. ; Kidnay, A. J. Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 51, 299-313.
- [b4] Zenner, G. H. ; Dana, L. I. Liquid-vapor equilibrium compositions of carbon dioxide-oxygen-nitrogen mixtures. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1963, 59, 36-41.
- [b5] Al-Wakeel, I. M. Experimentelle und analytische Bestimmung von binären und ternären Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten der Stoffe Difluordichlormethan - Kohlendioxid - Stickstoff im Bereich hoher Drücke und tiefer Temperaturen. PhD Thesis, TU Berlin. 1976.
- [b6] Muirbrook, N. K. ; Prausnitz, J. M. Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressures. I. Experimental study of the nitrogen-oxygen-carbon dioxide system at 0°C. *AIChE J.* 1965, 11(6), 1092-1096.
- [b7] Weber, W. ; Zeck, S. ; Knapp, H. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures : apparatus and results for binary and ternary systems of nitrogen, carbon dioxide, and methanol. *Fluid Phase Equilib.* 1984, 18(3), 253-278.
- [b8] Arai, Y. ; Kaminishi, G. I. ; Saito, S. Experimental determination of the P-V-T-X [pressure-volume-temperature-composition] relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. *J. Chem. Eng. Japan.* 1971, 4(2), 113-122.
- [b9] Somait, F. A. ; Kidnay, A. J. ; Arthur, J. Liquid-vapor equilibria at 270.00 K for systems containing nitrogen, methane, and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data.* 1978, 23(4), 301-305.
- [b10] Al-Sahhaf, T. A. ; Kidnay, A. J. ; Sloan, E. D. Liquid + vapor equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + methane system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, 22(4), 372-380.
- [b11] Al-Sahhaf, T. A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system nitrogen + carbon dioxide + methane at 230 and 250 K. *Fluid Phase Equilib.* 1990, 55(1-2), 159-172.
- [b12] Xu, N. ; Dong, J. ; Wang, Y. ; Shi, J. Vapor-liquid equilibria for nitrogen-methane-carbon dioxide system near critical region. *Huagong Xuebao.* 1992, 43(5), 640-644.
- [b13] Xu, N. ; Dong, J. ; Wang, Y. ; Shi, J. High pressure vapor liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 1992, 81, 175-186.
- [b14] Krichevskii, I. R. ; Khazanova, N. E. Liquid-gas equilibrium in the nitrogen-carbon dioxide system under elevated pressures. *Khim. Promst. (Moscow).* 1962, 169-171.
- [b15] Yorizane, M. ; Yoshimura, S. ; Masuoka, H. ; Miyano, Y. ; Kakimoto, Y. New procedure for vapor-liquid equilibria. Nitrogen + carbon dioxide, methane + Freon 22, and methane + Freon 12. *J. Chem. Eng. Data.* 1985, 30(2), 174-176.
- [b16] Yorizane, M. ; Yoshimura, S. ; Masuoka, H. ; Nakamura, M. Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for multicomponent systems by the BWR [Benedict-Webb-Rubin] equation of state. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1971, 4(1), 10-16.
- [b17] Yorizane, M. Determination of vapor-liquid equilibrium data at high pressure and low temperature. *Kenkyu Hokoku - Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai.* 1971, 18, 61-76.

- [b18] Bian, B. PhD Thesis, University of Nanjing. 1992.
- [b19] Zhang, Z. ; Guo, L. ; Yang, X. ; Knapp, H. Vapor and liquid equilibrium for nitrogen - ethane - carbon dioxide ternary system. *Huagong Xuebao*. 1999, 50(3), 392-398.
- [b20] Rozhnov, M. S. ; Kozya, V. G. ; Zhdanov, V. I. Phase ratios in two-component systems of C1-3 hydrocarbons and nitrogen. *Khim. Promst. (Moscow)*. 1988, 11, 674-675.
- [b21] Chang, S. D. ; Lu, B. C. Y. Vapor-liquid equilibriums in the nitrogen-methane-ethane system. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1967, 63(81), 18-27.
- [b22] Cines, M. R. ; Roach, J. T. ; Hogan, R. J. ; Roland, C. H. Nitrogen - Methane Vapor-Liquid Equilibria. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1953, 49(6), 1-10.
- [b23] Bloomer, O. T. ; Parent, J. D. Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane - Nitrogen System. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1953, 49(6), 11-24.
- [b24] Hiza, M. J. ; Haynes, W. M. ; Parrish, W. R. Orthobaric liquid densities and excess volumes for binary mixtures of low molar-mass alkanes and nitrogen between 105 and 140 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1977, 9(9), 873-896.
- [b25] Skripka, V. G. ; Nikitina, I. E. ; Zhdanovich, L. A. ; Sirotin, A. G. ; Ben'yaminovich, O. A. Liquid-vapor phase equilibriums at low temperatures in binary systems formed by components of natural gas. *Gazov. Promst.* 1970, 15(12), 35-36.
- [b26] Fuks, S. ; Bellemans, A. Excess free energies and volumes of two-simple binary liquid mixtures : methane-krypton and nitrogen-methane. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1967, 76(5-6), 290-299.
- [b27] McClure, D. W. ; Lewis, K. L. ; Miller, R. C. ; Staveley, L. A. K. Excess enthalpies and Gibbs free energies for nitrogen + methane at temperatures below the critical point of nitrogen. *J. Chem. Thermodyn.* 1976, 8(8), 785-792.
- [b28] Sprow, F. B. ; Prausnitz, J. M. Vapor-Liquid equilibria for five cryogenic mixtures. *AIChE J.* 1966, 12(4), 780-784.
- [b29] Parrish, W. R. ; Hiza, M. J. Liquid-vapor equilibriums in the nitrogen-methane system between 95 and 120.deg.K. *Adv. Cryog. Eng.* 1974, 19, 300-308.
- [b30] Stryjek, R. ; Chappellear, P. S. ; Kobayashi, R. Low-temperature vapor-liquid equilibriums of nitrogen-methane system. *J. Chem. Eng. Data.* 1974, 19(4), 334-339.
- [b31] Kidnay, A. J. ; Miller, R. C. ; Parrish, W. R. ; Hiza, M. J. Liquid-vapor phase equilibriums in the molecular nitrogen-methane system from 130 to 180.deg.K. *Cryogenics.* 1975, 15(9), 531-540.
- [b32] Miller, R. C. ; Kidnay, A. J. ; Hiza, M. J. Liquid-vapor equilibria at 112.00 K for systems containing nitrogen, argon, and methane. *AIChE J.* 1973, 19(1), 145-151.
- [b33] Fastovskii, V. G. ; Petrovskii, Yu. V. Liquid and vapor equilibriums in the nitrogen-methane system. *Zh. Fiz. Khim.* 1957, 31, 2317-2320.
- [b34] Ellington, R. T. ; Eakin, B. E. ; Parent, J. D. ; Gami, D. C. ; Bloomer, O. T. Vapor-liquid phase equilibriums in the binary systems of CH_4 , C_2H_6 , and N_2 . *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids, and Solids, Papers Presented at the Symposium on Thermal Properties.* 1959, 180-194.
- [b35] Cheung, H. ; Wang, D. I. J. Solubility of Volatile Gases in Hydrocarbon Solvents at Cryogenic Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1964, 3(4), 355-361.
- [b36] Kremer, H. Experimentelle Untersuchung und Berechnung von Hochdruck - Fluessigkeits - Dampf Gleichgewichten fuer tiefsiedende Gemische. PhD Thesis, TU Berlin. 1982.

-
- [b37] Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibria of nitrogen, methane, ethane, and propane binary mixtures at LNG temperatures from total pressure measurements. *Adv. Cryog. Eng.* 1975, 20, 164-171.
- [b38] Brandt, L. W. ; Stroud, L. Phase equilibria in natural gas systems-apparatus with windowed cell for 800 pounds per square inch gage and temperatures to -320°F. *J. Ind. Eng. Chem.* 1958, 50, 849-852.
- [b39] Kremer, H. ; Knapp, H. Vapor-liquid equilibriums in ternary mixtures of hydrogen, nitrogen, carbon monoxide, and methane. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 11(3), 289-310.
- [b40] Grauso, L. ; Fredenslund, A. ; Mollerup, J. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Systems $C_2H_6 + N_2$, $C_2H_4 + N_2$, $C_3H_8 + N_2$, and $C_3H_6 + N_2$. *Fluid Phase Equilib.* 1977, 1(1), 13-26.
- [b41] Stryjek, R. ; Chappellear, P. S. ; Kobayashi, R. Low-temperature vapor-liquid equilibriums of nitrogen-ethane system. *J. Chem. Eng. Data.* 1974, 19(4), 340-343.
- [b42] Eakin, B. E. ; Ellington, R. T. ; Gami, D. C. Physical-chemical properties of ethane-nitrogen mixtures. *Inst. Gas Technol. Research Bull.* 1955, 26.
- [b43] Yu, P. ; Elshayal, I. M. ; Lu, B. C. Y. Liquid-liquid-vapor equilibriums in the nitrogen-methane-ethane system. *Can. j. chem. eng.* 1969, 47(5), 495-498.
- [b44] Kremer, H. ; Knapp, H. Three-phase conditions [during gas processing] are predictable. *Hydrocarbon Process.* 1983, 62(4), 79-83.
- [b45] Guedes, H. J. R. ; Zollweg, J. A. ; John, A. ; Filipe, E. J. M. ; Martins, L. F. G. ; Calado, J. C. G. Thermodynamics of liquid (nitrogen + ethane). *J. Chem. Thermodyn.* 2002, 34(5), 669-678.
- [b46] Raabe, G. ; Kohler, J. Phase equilibria in the system nitrogen-ethane and their prediction using cubic equations of state with different types of mixing rules. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 222-223, 3-9.
- [b47] Gupta, M. K. ; Gardner, G. C. ; Hegarty, M. J. ; Kidnay, A. J. Liquid-Vapor Equilibria for the $N_2 + CH_4 + C_2H_6$ System from 260 to 280 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1980, 25(4), 313-318.
- [b48] Zeck, S. ; Knapp, H. Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibria for binary and ternary systems for nitrogen, ethane and methanol : Experiment and data reduction. *Fluid Phase Equilib.* 1986, 25(3), 303-322.
- [b49] Raabe, G. ; Janisch, J. ; Koehler, J. Experimental studies of phase equilibria in mixtures relevant for the description of natural gases. *Fluid Phase Equilib.* 2001, 185(1-2), 199-208.
- [b50] Hudziak, J. A. ; Kahvand, H. ; Yassaie, M. ; Leipziger, S. Dew point measurements for nitrogen-propane and nitrogen-butane mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* 1984, 29(3), 296-301.
- [b51] Schindler, D. L. ; Swift, G. W. ; Kurata, F. More Low Temperature V-L Design Data. *Hydrocarbon Process.* 1966, 45(11), 205-210.
- [b52] Bol shakov, P. E. et al. Solubility of a 1 :3 nitrogen-hydrogen mixture in liquid ammonia at high pressures. *Tr. Gos. Nauchno Issled. Proektn. Inst. Azotn. Promst. Prod. Org. Sin.* 1954, 4, 12-17.
- [b53] Roof, J. G. ; Baron, J. D. Critical loci of binary mixtures of propane with methane, carbon dioxide, and nitrogen. *J. Chem. Eng. Data.* 1967, 12(3), 292-293.
- [b54] Yorizane, M. ; Sadamoto, S. ; Yoshimura, S. ; Masuoka, H. ; Shiki, N. ; Kimura, T. ; Toyama, A. Low temperature vapor-liquid equilibriums. Nitrogen-propylene and carbon monoxide-methane systems. *Kagaku Kogaku.* 1968, 32(3), 257-264.
-

*CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE*

- [b55] Kalra, H. ; Ng, H. J. ; Miranda, R. D. ; Robinson, D. B. Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen - Isobutane System. *J. Chem. Eng. Data.* 1978, 23(4), 321-324.
- [b56] Robinson, D. B. ; Kalra, H. The Equilibrium Phase Properties of Selected Binary Systems : n-Heptane-Hydrogen Sulfide, n-Heptane-Carbon Dioxide and i-Butane-Nitrogen. Gas Processors Association, Research Report RR-18. 1976.
- [b57] Chen, G. ; Knapp, H. ; Hou, Y. Vapor-liquid equilibria for the nitrogen-isobutane system. *J. Solution Chem.* 1997, 26(8), 779-790.
- [b58] Akers, W. W. ; Attwell, L. L. ; Robinson, J. A. Volumetric and phase behavior of nitrogen-hydrocarbon systems. Nitrogen-butane system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1954, 46, 2539-2540.
- [b59] Roberts, L. R. ; McKetta, J. J. Vapor-liquid equilibrium in the butane-nitrogen system. *AIChE J.* 1961, 7, 173-174.
- [b60] Shibata, S. K. ; Sandler, S. I. High-pressure vapor-liquid equilibria involving mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, 34(3), 291-298.
- [b61] Sauer, R. N. PhD Thesis, University of Texas. 1959.
- [b62] Steinbach, H. G. ; Steinbrecher, M. Solubility of nitrogen C4-liquefied gases. *Chem. Tech. (Leipzig).* 1966, 18(10), 633.
- [b63] Malewski, M. K. F. ; Sandler, S. I. High-pressure vapor-liquid equilibria of the binary mixtures nitrogen + n-butane and argon + n-butane. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, 34(4), 424-426.
- [b64] Lehigh, W. R. ; McKetta, J. J. Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Nitrogen System. *J. Chem. Eng. Data.* 1966, 11(2), 180-182.
- [b65] Skripka, V. G. ; Barsuk, S. D. ; Nikitina, I. E. ; Gubkina, G. F. ; Benyaminovich, O. A. Liquid-vapor equilibriums in a nitrogen-n-butane system. *Gazov. Promst.* 1969, 14(4), 41-45.
- [b66] Reisig, H. ; Schneider, G. M. Fluid-phase and crystallization equilibria of the binary system nitrogen + dimethylpropane between 190 and 300 K and at pressures up to 200 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 45(1), 103-114.
- [b67] Krishnan, T. R. ; Kalra, H. ; Robinson, D. B. The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen - Isopentane System. *J. Chem. Eng. Data.* 1977, 22(3), 282-285.
- [b68] Wisotzki, K. D. ; Schneider, G. M. Fluid phase equilibria of the binary systems molecular nitrogen + ethane and molecular nitrogen + pentane between 88 K and 313 K and at pressures up to 200 MPa. *Ber. Bunsen-Ges.* 1985, 89(1), 21-25.
- [b69] Kalra, H. ; Robinson, D. B. ; Besserer, G. J. The equilibrium phase properties of the nitrogen-n-pentane system. *J. Chem. Eng. Data.* 1977, 22(2), 215-218.
- [b70] Kurata, F. ; Swift, G. W. Experimental Measurements of Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethane-Carbon Dioxide and Nitrogen-n-Pentane Binary Systems. Gas Processors Association, Research Report RR-5. 1971.
- [b71] Silva-Oliver, G. ; Eliosa-Jimenez, G. ; García-Sánchez, F. ; Avendano-Gomez, J. R. High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-n-pentane system. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 250(1-2), 37-48.
- [b72] Eliosa-Jimenez, G. ; Silva-Oliver, G. ; García-Sánchez, F. ; De Ita de la Torre, A. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + n-Hexane System. *J. Chem. Eng. Data.* 2007, 52(2), 395-404.
- [b73] Poston, R. S. ; McKetta, J. J. Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System. *J. Chem. Eng. Data.* 1966, 11(3), 364-365.

-
- [b74] Peter, S.; Eicke, H. F. Phase equilibrium in the systems nitrogen-n-heptane, nitrogen-2,2,4-trimethylpentane, and nitrogen-methylcyclohexane at higher pressures and temperatures. *Ber. Bunsen-Ges.* 1970, 74(3), 190-194.
- [b75] García-Sánchez, F.; Eliosa-Jimenez, G.; Silva-Oliver, G.; Godinez-Silva, A. High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system. *J. Chem. Thermodyn.* 2007, 39(6), 893-905.
- [b76] Akers, W. W.; Kehn, D. M.; Kilgore, C. H. Volumetric and phase behavior of nitrogen-hydrocarbon systems. Nitrogen-heptane system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1954, 46, 2536-2539.
- [b77] Figuiere, P.; Hom, J. F.; Laugier, S.; Renon, H.; Richon, D.; Szwarc, H. Vapor-liquid equilibria up to 40,000 KPa and 400 °C : A new static method. *AIChE J.* 1980, 26(5), 872-875.
- [b78] Llave, F.M.; Chung, T.H. Vapor-liquid equilibria of nitrogen-hydrocarbon systems at elevated pressures. *J. Chem. Eng. Data.* 1988, 33(2), 123-128.
- [b79] Brunner, G.; Peter, S.; Wenzel, H. Phase equilibrium in the systems n-heptane-nitrogen, methylcyclohexane-nitrogen, and n-heptane-methylcyclohexane-nitrogen at high pressures. *Chem. Eng. J.* 1974, 7(2), 99-104.
- [b80] Boomer, E. H.; Johnson, C. A.; Piercey, A. G. A. Equilibria in two-phase, gas-liquid hydrocarbon systems. IV. Methane and heptane. *Can. J. Research.* 1938, 16, 396-410.
- [b81] Schlichting, H. Experimentelle Bestimmung und Korrelierung der Löslichkeit verschiedener Lösungsmittel in Hochdruckgasen. PhD Thesis, TU Berlin. 1991.
- [b82] Cohen, A.; Richon, D. New apparatus for simultaneous determination of phase equilibria and rheological properties of fluids at high pressures : its application to coal pastes studies up to 773 K and 30 MPa. *Rev. Sci. Instrum.* 1986, 57(6), 1192-1195.
- [b83] Waeterling, U.; Zheng, D.; Knapp, H. Vapor-liquid equilibria at high temperatures and pressures in binary mixtures containing hydrogen, methane, and carbon dioxide with high boiling hydrocarbons : experimental equipment and results. *Chem. Eng. Process.* 1991, 29(3), 155-164.
- [b84] Legret, D.; Richon, D.; Renon, H. Vapor liquid equilibria up to 100 MPa : a new apparatus. *AIChE J.* 1981, 27(2), 203-207.
- [b85] Graham, E. B.; Weale, K. E. The solubility of compressed gases in nonpolar liquids. *Progr. Intern. Res. Thermodyn. Transport Properties, Papers Symp. Thermophys. Properties*, 2nd, Princeton, N. J. 1962, 153-158.
- [b86] Prausnitz, J. M.; Benson, P. R. Solubility of liquids in compressed hydrogen, nitrogen, and carbon dioxide. *AIChE J.* 1959, 5, 161-164.
- [b87] García-Sánchez, F. Personal communication. 2007.
- [b88] Daridon, J. L.; Lagourette, B.; Xans, P. Thermodynamic properties of liquid mixtures containing gas under pressure based on ultrasonic measurements. *Fluid Phase Equilib.* 1994, 100, 269-282.
- [b89] D'Avila, S. G.; Kaul, B. K.; Prausnitz, J. M. Solubilities of heavy hydrocarbons in compressed methane and nitrogen. *J. Chem. Eng. Data.* 1976, 21(4), 488-491.
- [b90] Silva-Oliver, G.; Eliosa-Jimenez, G.; García-Sánchez, F.; Avendano-Gomez, J. R. High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-n-nonane system. *J. Supercrit. Fluids.* 2007, 42(1), 36-47.
- [b91] Ghanem, G.; Tagand, G.; Loiseleur, H.; Ingrain, D.; Jose, J. Determination of the solubility of liquid tetrahydrothiophene in the principal constituents of natural gas (CH_4 , CO_2 , and N_2) by a dynamic device with vapor-phase chromatography analysis. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 1998, 95(5), 927-946.
-

*CHAPITRE IV. EXTENSION DU MODÈLE PPR78 PAR AJOUT DES GROUPES
DIOXYDE DE CARBONE, AZOTE, SULFURE D'HYDROGÈNE ET SULFHYDRYLE*

- [b92] Azarnoosh, A. ; McKetta, J. J. Nitrogen - n-Decane System in the Two-Phase Region. *J. Chem. Eng. Data.* 1963, 8(4), 494-496.
- [b93] Tong, J. ; Gao, W. ; Robinson, R. L. ; Gasem, K. A. M. Solubilities of Nitrogen in Heavy Normal Paraffins from 323 to 423 K at Pressures to 18.0 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44(4), 784-787.
- [b94] Srinivasan, R. PhD Thesis, Illinois Institute of Technology Chicago. 1981.
- [b95] Pearce, D. L. ; Peters, C. J. ; De Swaan Arons, J. Measurement of the gas phase solubility of decane in nitrogen. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 89(2), 335-343.
- [b96] Wilcock, R. J. ; Battino, R. ; Danforth, W. F. ; Wilhelm, E. Solubilities of gases in liquids II. The solubilities of He, Ne, Ar, Kr, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, CF₄, and SF₆ in n-octane 1-octanol, n-decane, and 1-decanol. *J. Chem. Thermodyn.* 1978, 10(9), 817-822.
- [b97] Ampueda Ramos, F. PhD Thesis, Lyon. 1986.
- [b98] Rupprecht, S. D. ; Faeth, G. M. Investigation of air solubility in jet A fuel at high pressures. NASA Report - contract 3422. 1981.
- [b99] Gao, W. ; Robinson, R. L. ; Gasem, K. A. M. High-Pressure Solubilities of Hydrogen, Nitrogen, and Carbon Monoxide in Dodecane from 344 to 410 K at Pressures to 13.2 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44(1), 130-132.
- [b100] de Leeuw, V. V. ; de Loos, T. W. ; Kooijman, H. A. ; de Swaan Arons, J. The experimental determination and modeling of VLE for binary subsystems of the quaternary system nitrogen + methane + butane + tetradecane up to 1000 bar and 440 K. *Fluid Phase Equilib.* 1992, 73(3), 285-321.
- [b101] Sultanov, R. G. ; Skripka, V. G. ; Namiot, A. Yu. Phase equilibriums of methane and nitrogen with high-boiling hydrocarbons. *Gazovoe Delo.* 1972, 10, 43-46.
- [b102] Lin, H. M. ; Kim, H. ; Chao, K. C. Gas-liquid equilibriums in nitrogen + n-hexadecane mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilib.* 1981, 7(2), 181-185.
- [b103] Sultanov, R. G. ; Skripka, V. G. ; Namiot, A. Yu. Phase equilibriums in methane-N-hexadecane and nitrogen-n-hexadecane systems at high temperatures and pressures. *Zh. Fiz. Khim.* 1971, 45(7), 1877.
- [b104] Coan, C. R. ; King, A. D. Second cross virial coefficients of benzene-gas mixtures from high-pressure solubility measurements. Comparison with gas-chromatographic values. *J. Chromatogr.* 1969, 44(3-4), 429-436.
- [b105] Krichevskii, I. ; Gamburg, D. Solubility of liquids in compressed gases - solubility of benzene in compressed nitrogen. *Acta Physicochimica URSS.* 1942, 16, 362-375.
- [b106] Krichevskii, I. ; Efremova, G. D. Phase and volume relations in liquid-gas systems at high pressures. *Zh. Fiz. Khim.* 1948, 22, 1116-1125.
- [b107] Miller, P. ; Dodge, B. F. The system benzene-nitrogen. Liquid-vapor phase equilibria at elevated pressures. *J. Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, 434-438.
- [b108] Lewis, W. K. ; Luke, C. D. Vapor-liquid equilibria of hydrocarbons at high pressures. *J. Ind. Eng. Chem.* 1933, 25, 725-727.
- [b109] Gao, W. ; Gasem, K. A. M. ; Robinson, R. L. Solubilities of Nitrogen in Selected Naphthenic and Aromatic Hydrocarbons at Temperatures from 344 to 433 K and Pressures to 22.8 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 1999, 44(2), 185-189.
- [b110] de Leeuw, V. V. ; Poot, W. ; de Loos, T. W. ; de Swaan Arons, J. High pressure phase equilibria of the binary systems nitrogen + benzene, nitrogen + p-xylene and nitrogen + naphthalene. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 49, 75-101.

-
- [b111] Richon, D. ; Laugier, S. ; Renon, H. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary mixtures containing molecular nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide and an aromatic hydrocarbon or propylcyclohexane in the range 313-473 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1992, 37(2), 264-268.
- [b112] Langhorst, R. Experimentelle Untersuchung der Dampfphase in weitsiedenden Gemischen sowie Aufbau einer Datenbank fuer Phasengleichgewichte. PhD Thesis, TU Berlin. 1987.
- [b113] Lin, H. M. ; Lee, M. J. ; Lee, R. J. Phase Equilibria of Toluene in Mixtures with Helium or Nitrogen at High Temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40(3), 653-656.
- [b114] Tsiklis, D. S. ; Shenderei, L. I. ; El'natanov, A. I. Phase and volume relations in the system toluene-nitrogen. *Khim. Promst. (Moscow).* 1963, 5, 348-353.
- [b115] Lin, H. M. ; Lee, M. J. ; Lee, R. J. High-Temperature Phase Equilibria for Asymmetric Mixtures of Helium + m-Xylene and Nitrogen + m-Xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34(12), 4524-4530.
- [b116] Renon, H. ; Laugier, S. ; Schwartzentruber, J. ; Richon, D. New determinations of high pressure vapor-liquid equilibria in binary systems containing n-propylbenzene with nitrogen or carbon dioxide consistent with the Prausnitz-Keeler test. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 51, 285-298.
- [b117] Lin, H. M. ; Kim, H. ; Chao, K. C. Vapor-liquid equilibrium in nitrogen + 1-methylnaphthalene mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 10(1), 73-76.
- [b118] Marathe, P. ; Sandler, S. I. High-pressure vapor-liquid equilibrium of some binary mixtures of cyclopentane, argon, nitrogen, N-butane, and neopentane. *J. Chem. Eng. Data.* 1991, 36(2), 192-197.
- [b119] Shibata, S. K. ; Sandler, S. I. High pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, 34(4), 419-424.
- [b120] Khodeeva, S. M. Liquid-gas equilibrium in the cyclohexane-nitrogen-oxygen system. *Tr. Gos. Nauchno Issled. Proektn. Inst. Azotn. Promst. Prod. Org. Sin.* 1971, 12, 30-39.
- [b121] Robinson, D. B. ; Huang, S. S. ; Leu, A. D. The Equilibrium Phase Properties of Selected Naphthenic Binary Systems : Methylcyclohexane-Nitrogen, Ethylcyclohexane-Hydrogen Sulfide and n-Propylcyclohexane-Hydrogen Sulfide. Gas Processors Association, Research Report RR-51. 1981.
- [b122] Lebedeva, E. S. ; Kashirina, A. S. ; Grokhol'skaya, V. P. Phase equilibria in the methylcyclohexane-nitrogen system and the partition coefficients of methylated cyclic ketones and alcohols between methylcyclohexane and water. *Tr. Gos. Nauchno Issled. Proektn. Inst. Azotn. Promst. Prod. Org. Sin.* 1973, 22, 9-16.
- [b123] Robinson, D. B. ; Chen, C. J. ; Ng, H. J. The Equilibrium Phase Properties of Selected Naphthenic Binary Systems : Ethylcyclohexane-Carbon Dioxide, Ethyl-cyclohexane-Nitrogen and Ethylcyclohexane-Methane. Gas Processors Association, Research Report RR-58. 1981.
- [b124] Laugier, S. ; Alali, P. ; Valtz, A. ; Chareton, A. ; Fontalba, F. ; Richon, D. ; Renon, H. Measurements on the Systems N_2 -n-Propylcyclohexane, CO_2 -n-Propylcyclohexane, CH_4 -n-Propylcyclohexane, CH_4 -n-Propylbenzene and CO_2 -n-Propylbenzene. Gas Processors Association, Research Report RR-75. 1984.
- [b125] Kim, H. ; Wang, W. ; Lin, H. M. ; Chao, K. C. Vapor-liquid equilibria in binary mixtures of nitrogen + tetralin and nitrogen + m-cresol. *J. Chem. Eng. Data.* 1983, 28(2), 216-218.
- [b126] Janisch, J. ; Raabe, G. ; Köhler, J. ; Vapor-liquid equilibria and saturated liquid densities in binary mixtures of nitrogen, methane and ethane and their correlation using the VTPR and PSRK GCEOS. *J. Chem. Eng. Data.* 2007, 52, 1897-1903.
- [b127] García-Sánchez, F. ; Communication personnelle.
-

IV.5.5 Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 14 (H₂S)

- [c1] Kalra, H. ; Krishnan, T. R. ; Robinson, D. B. Equilibrium-phase properties of carbon dioxide-butane and nitrogen-hydrogen sulfide systems at subambient temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 1976, 21(2), 222-225.
- [c2] Besserer, G. J. ; Robinson, D. B. Equilibrium-phase properties of nitrogen-hydrogen sulfide system. *J. Chem. Eng. Data.* 1975, 20(2), 157-161.
- [c3] Wilson, G. M. ; Cunningham, J. R. ; Nielsen, P. F. Enthalpy and Phase Boundary Measurements on Mixtures of Nitrogen with Methane, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide. Gas Processors Association, Research Report RR-24. 1977.
- [c4] Bierlein, J. A. ; Kay, W. B. Phase-equilibrium properties of system carbon dioxide-hydrogen sulfide. *J. Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 618-624.
- [c5] Sobocinski, D. P. ; Kurata, F. Heterogeneous phase equilibriums of the hydrogen sulfide-carbon dioxide system. *AIChE J.* 1949, 5, 545-551.
- [c6] Stouffer, C. E. ; Kellerman, S. J. ; Hall, K. R. ; Holste, J. C. ; Gammon, B. E. ; Marsh, K. N. Densities of Carbon Dioxide + Hydrogen Sulfide Mixtures from 220 K to 450 K at Pressures up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2001, 46(5), 1309-1318.
- [c7] Yarym-Agaev, N. L. ; Afanasenko, L. D. ; Matvienko, V. G. ; Ryabkin, Y. Y. ; Tolmacheva, G. B. Gas-liquid equilibrium in the methane-hydrogen sulfide system below 273 K. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal.* 1991, 57(7), 701-704.
- [c8] Robinson, D. B. ; Lorenzo, A. P. ; Macrygeorges, C. A. The carbon dioxide-hydrogen sulfide-methane system. *Can. J. Chem. Eng.* 1959, 37, 212-217.
- [c9] Kohn, J. P. ; Kurata, F. Volumetric behavior of the CH₄-H₂S system at low temperatures and high pressures. *J. Chem. Eng. Data.* 1959, 4, 33-36.
- [c10] Kohn, J. P. ; Kurata, F. Heterogeneous phase equilibriums of the methane-hydrogen sulfide system. *AIChE J.* 1958, 4, 211-217.
- [c11] Reamer, H. H. ; Sage, B. H. ; Lacey, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane-hydrogen sulfide system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1951, 43, 976-981.
- [c12] Robinson, D. B. ; Bailey, J. A. The carbon dioxide-hydrogen sulfide-methane system. *Can. J. Chem. Eng.* 1957, 35, 151-158.
- [c13] Morris, J. S. ; Byers, C. H. Critical-region vapor-liquid equilibrium of the methane-carbon dioxide-hydrogen sulfide system. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL/TM-10806. 1990.
- [c14] Données personnelles.
- [c15] Rivollet, F. ; Jarne, C. ; Richon, D. PrT and VLE for Ethane + Hydrogen Sulfide from (254.05 to 363.21) K at Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2005, 50(6), 1883-1890.
- [c16] Kalra, H. ; Robinson, D. B. ; Krishnan, T. R. The equilibrium phase properties of the ethane-hydrogen sulfide system at subambient temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 1977, 22(1), 85-88.
- [c17] Kay, W. B. ; Brice, D. B. Liquid-vapor equilibrium relations in ethane-hydrogen sulfide system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 615-618.
- [c18] Lobo, L. Q. ; Ferreira, A. G. M. ; Fonseca, I. M. A. ; Senra, A. M. P. Vapour pressure and excess Gibbs free energy of binary mixtures of hydrogen sulphide with ethane, propane, and n-butane at temperature of 182.33 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2006, 38(12), 1651-1654.

-
- [c19] Jou, F. Y.; Carroll, J. J.; Mather, A. E. Azeotropy and critical behavior in the system propane-hydrogen sulfide. *Fluid Phase Equilib.* 1995, 109(2), 235-244.
- [c20] Kay, W. B.; Rambossek, G. M. Liquid-vapor equilibrium relations in binary systems. Propane-hydrogen sulfide systems. *J. Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 221-226.
- [c21] Brewer, J.; Rodewald, N.; Kurata, F. Phase equilibriums of the propane-hydrogen sulfide system from the cricondontherm to the solid-liquid-vapor region. *AIChE J.* 1961, 7, 13-16.
- [c22] Gilliland, E. R.; Scheeline, H. W. High-pressure vapor-liquid equilibrium for the systems propylene-isobutane and propane-hydrogen sulfide. *J. Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, 48-54.
- [c23] Steckel, F. Vapor-liquid equilibria under pressure of some binary hydrogen sulfide-containing systems. *Sven. Kem. Tidskr.* 1945, 57, 209-216.
- [c24] Leu, A. D.; Robinson, D. B. Equilibrium phase properties of the n-butane-hydrogen sulfide and isobutane-hydrogen sulfide binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, 34(3), 315-319.
- [c25] Robinson, D. B.; Besserer, G. J. Equilibrium phase properties of the isobutane-hydrogen sulfide system. *J. Chem. Eng. Japan.* 1975, 8(1), 11-15.
- [c26] Robinson, D. B.; Besserer, G. J. The Equilibrium Phase Properties of the Binary Systems : Nitrogen-Hydrogen Sulfide, Isobutane-Hydrogen Sulfide, Isobutane-Carbon Dioxide, Isobutane-Ethane. Gas Processors Association, Research Report RR-7. 1972.
- [c27] Leu, A. D.; Robinson, D. B. High-pressure vapor-liquid equilibrium phase properties of the isopentane-hydrogen sulfide and neopentane-hydrogen sulfide binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1992, 37(1), 14-17.
- [c28] Reamer, H. H.; Sage, B. H.; Lacey, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of pentane-hydrogen sulfide system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 1805-1809.
- [c29] Laugier, S.; Richon, D. Vapor-Liquid Equilibria for Hydrogen Sulfide + Hexane, + Cyclohexane, + Benzene, + Pentadecane, and + (Hexane + Pentadecane). *J. Chem. Eng. Data.* 1995, 40(1), 153-159.
- [c30] King, M. B.; Al-Najjar, H. The solubilities of carbon dioxide, hydrogen sulfide, and propane in some normal alkane solvents. I. Experimental determinations in the range 15-70°C and comparison with ideal solution values. *Chem. Eng. Sci.* 1977, 32(10), 1241-1246.
- [c31] Ng, H. J.; Kalra, H.; Robinson, D. B.; Kubota, H. Equilibrium phase properties of the toluene-hydrogen sulfide and heptane-hydrogen sulfide binary systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1980, 25(1), 51-55.
- [c32] Robinson, D. B.; Kalra, H. The Equilibrium Phase Properties of Selected Binary Systems : n-Heptane-Hydrogen Sulfide, n-Heptane-Carbon Dioxide and i-Butane-Nitrogen. Gas Processors Association, Research Report RR-18. 1976.
- [c33] Yokoyama, C.; Usui, A.; Takahashi, S. Solubility of hydrogen sulfide in isooctane, n-decane, n-tridecane, n-hexadecane and squalane at temperatures from 323 to 523 K and pressures up to 1.6 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 85, 257-269.
- [c34] Eakin, B. E.; DeVaney, W. E. Vapor-liquid equilibrium in hydrogen-hydrogen sulfide-carbon-9 hydrocarbon systems. *AIChE Symp. Ser.* 1974, 70(140), 80-90.
- [c35] Reamer, H. H.; Selleck, F. T.; Sage, B. H.; Lacey, W. N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of pentane-hydrogen sulfide system. *J. Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 1810-1812.
- [c36] Feng, G.X.; Mather, A. E. Solubility of hydrogen sulfide in n-dodecane. *Fluid Phase Equilib.* 1993, 87(2), 341-346.
-

- [c37] Feng, G.X. ; Mather, A. E. Solubility of hydrogen sulfide in n-hexadecane at elevated pressure. *Can. J. Chem Eng.* 1993, 71(2), 327-328.
- [c38] Feng, G.X. ; Mather, A. E. Solubility of hydrogen sulfide in n-eicosane at elevated pressure. *J. Chem Eng. Data.* 1992, 37(4), 412-413.
- [c39] Fischer, K. ; Chen, J. ; Petri, M. ; Gmehling, J. Solubility of H_2S and CO_2 in N-octyl-2-pyrrolidone and of H_2S in methanol and benzene. *AIChE J.* 2002, 48(4), 887-893.
- [c40] Huang, S. S. S. ; Robinson, D. B. Vapor-liquid equilibrium in selected aromatic binary systems : m-xylene - hydrogen sulfide and mesitylene-hydrogen sulfide. *Fluid Phase Equilib.* 1984, 17(3), 373-382.
- [c41] Richon, D. ; Laugier, S. ; Renon, H. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary mixtures containing molecular nitrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide and an aromatic hydrocarbon or propylcyclohexane in the range 313-473 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1992, 37(2), 264-268.
- [c42] Tsiklis, D. S. ; Svetlova, G. M. The solubility of gases in cyclohexane. *Zh. Fiz. Khim.* 1958, 32, 1476-1480.
- [c43] Ng, H. J. ; Robinson, D. B. The equilibrium phase properties of selected naphthenic binary systems : carbon dioxide-methylcyclohexane, hydrogen sulfide-methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* 1979, 2(4), 283-292.
- [c44] Robinson, D. B. ; Huang, S. S. S. ; Leu, A. D. Equilibrium Phase Properties of Selected Naphthenic Binary Systems : Methylcyclohexane - Nitrogen, Ethylcyclohexane-Hydrogen Sulfide, n-Propylcyclohexane-Hydrogen Sulfide. Gas Processors Association, Research Report RR-51. 1981.

IV.5.6 Références des données expérimentales utilisées pour les ajustements des paramètres d'interactions du groupe 15 (SH)

- [d1] D. Zudkevitch, G.M. Wilson, Phase equilibria in solutions of methyl mercaptan and light hydrocarbons, Proceedings, Annual Convention - Gas Processors Association. 53 (1974) 101-103.
- [d2] R.L. Denyer, F.A. Fidler, R.A. Lowry, Azeotrope formation between thiols and hydrocarbons. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.) 41 (1949) 2727-2737
- [d3] J. Kilner, S.E. McBain, M.G. Roffey, (Vapor + liquid) equilibria of (methanethiol or ethanethiol or propan-1-thiol or butan-1-thiol + n-hexane or n-decane or toluene or water) for mole fractions $x = 0$ to 0.2 of thiol at temperatures between 323 and 373 K, J. Chem. Thermodyn. 22(2) (1990) 203-210.
- [d4] H. Wolff, J. Szydowski, L. Dill-Staffenberger, Vapor-liquid equilibria of deuterioisomeric methanethiols and their mixtures with n-hexane, J. Chem. Thermodyn. 12(7) (1980) 641-652.
- [d5] W.W.Y. Eng, Vapor-Liquid Equilibrium Behavior of Thiol Binary Systems Studied by the Total Pressure Method Thiol Group Contribution Model, PhD thesis, Brigham Young University, Salt Lake, 1977.
- [d6] N.F. Giles, G.M. Wilson, Phase equilibria on seven binary mixtures, Journal of Chemical and Engineering Data, 45(2) (2000) 146-153.
- [d7] R.G. Shakirzyanov, E. Sh. Telyakov, L.A. Serafimov, Liquid-vapor equilibrium in a system of pentanes-sulfur compounds at elevated pressures, Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 55(5) (1982) 1041-1044.
- [d8] R.G. Shakirzyanov, E. Sh. Telyakov, M.G. Ibragimov, L.A. Serafimov, Liquid-vapor equilibrium in the isopentane-ethyl mercaptan-n-pentane-dimethyl sulfide system, Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 54(5) (1981) 1021-1023.
- [d9] N.F. Giles, L.C. Wilson, G.M. Wilson, W.V. Wilding, Phase Equilibria on Eight Binary Mixtures, Journal of Chemical and Engineering Data, 42(6) (1997) 1067-1074.
- [d10] P. Guilbot, K. Fischer, A. Valtz, P. Theveneau, A. Baba-Ahmed, D. Richon, Measurement of VLE (TPx or TPxy data) for hydrogen sulfide + (dimethylsulfide or ethylmethylsulfide or carbon disulfide) and methane solubilities in (dimethylsulfide or ethylmethylsulfide or methylmercaptan or ethylmercaptan), Fluid Phase Equilibria, 260(1) (2007) 49-59.
- [d11] J.C. McNelis, K.P. Wileman, B.E. Poling, D.B. Manley, Experimental vapor-liquid equilibria for the benzene/propylmercaptan and methylcyclohexane/propylmercaptan systems, AIChE Symposium Series, 85(271) (1989) 87-93.
- [d12] J.I. Lee, A.E. Mather, F.D. Otto, Vapor-liquid equilibria in the system hydrogen sulfide-methanethiol, Journal of Chemical and Engineering Data, 23(1) (1978) 78-79.

Bibliographie

- [1] B. POLING, J. PRAUSNITZ, J. O'CONNELL, The properties of gases and liquids, 5th edition, McGraw-Hill, New York, USA, 2001.
- [2] R. REID, J. PRAUSNITZ, B. POLING, The properties of gases and liquids, 4th edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1987.
- [3] R. FLETCHER, Practical methods of optimization, 2nd edition, John Wiley & Sons, 2000.
- [4] J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method, Fluid Phase Equilibria 224(2) (2004) 285–304.
- [5] J.-N. JAUBERT, S. VITU, F. MUTELET, J.-P. CORRIOU, Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds, Fluid Phase Equilibria 237(1-2) (2005) 193–211.
- [6] S. VITU, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, Fluid Phase Equilibria 243(1-2) (2006) 9–28.
- [7] S. VITU, R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Predicting the phase equilibria of CO_2 + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method), Journal of Supercritical Fluids 45(1) (2008) 1–26.
- [8] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method), Industrial & Engineering Chemistry Research 47(6) (2008) 2033–2048.
- [9] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Hydrogen Sulfide group to the PPR78 model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), Industrial & Engineering Chemistry Research (2008) DOI : 10.1021/ie800799z.
- [10] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the sulfhydryl group ($-SH$) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), Journal of Chemical Thermodynamics 40(9) (2008) 1331–1341.
- [11] J. KUENEN, Experiments on the condensation and critical phenomena of some substances and mixtures, Proc. Phys. Soc. London 15 (1896) 235–264.
- [12] I. POLISHUK, J. WISNIAK, H. SEGURA, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide-heavy n -alkanes., Chemical Engineering Science 58 (2003) 2529–2550.
- [13] I. POLISHUK, J. WISNIAK, H. SEGURA, Estimation of liquid-liquid-vapor equilibria using predictive EOS models. 1. Carbon dioxide- n -alkanes., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1864–1874.
- [14] A. GALINDO, F. BLAS, Theoretical examination of the global fluid phase behavior and critical phenomena in carbon dioxide + n -alkane binary mixtures., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4503–4515.
- [15] J. GARCIA, L. LUGO, J. FERNANDEZ, Phase equilibria, PVT behavior, and critical phenomena in carbon dioxide + n -alkane mixtures using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory approach., Industrial & Engineering Chemistry Research 43 (2004) 8345–8353.

-
- [16] D. FU, L. LIANG, X. LI, S. YAN, T. LIAO, Investigation of vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide and hydrocarbon mixtures by Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 4364–4370.
- [17] P. ARCE, M. AZNAR, Modeling of critical lines and regions for binary and ternary mixtures using non-cubic and cubic equations of state, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 1–26.
- [18] P. ARCE, M. AZNAR, Computation and modeling of critical phenomena with the perturbed chain-statistical associating fluid theory equation of state, *J. Supercrit. Fluids* 43 (2008) 408–420.
- [19] F. LLOVELL, L. VEGA, Global fluid phase equilibria and critical phenomena of selected mixtures using the crossover Soft-SAFT equation, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1350–1362.
- [20] C. LE THI, S. TAMOUZA, J.-P. PASSARELLO, P. TOBALY, J.-C. DE HEMPTINNE, Modeling phase equilibrium of $H_2 + n$ -alkane and $CO_2 + n$ -alkane binary mixtures using a Group Contribution Statistical Association Fluid Theory Equation of State (GC-SAFT-EOS) with a k_{ij} Group Contribution Method, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 6803–6810.
- [21] J. LOPEZ, C. CARDONA, Phase equilibrium calculations for carbon dioxide + n -alkanes binary mixtures with the Wong-Sandler mixing rules, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006) 206–212.
- [22] H. KIM, H. LIN, K. CHAO, Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of carbon dioxide + phenyloctane and carbon dioxide + 1-hexadecene, *AIChE Symp. Ser.* 81 (1985) 86–89.
- [23] R. LANSANGAN, A. JANGKAMOLKULCHAI, K. LUKS, Binary vapor-liquid equilibria behavior in the vicinity of liquid-liquid-vapor loci, *Fluid Phase Equilibria* 36 (1987) 49–66.
- [24] L. CONSTANTINOU, R. GANI, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE Journal* 40 (1994) 1697–1710.
- [25] L. CONSTANTINOU, R. GANI, J. O’CONNELL, Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 103 (1995) 11–22.
- [26] J. JANISCH, G. RAABE, J. KÖHLER, Vapor-liquid equilibria and saturated liquid densities in binary mixtures of nitrogen, methane and ethane and their correlation using the VTPR and PSRK GCEOS, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1897–1903.
- [27] J. AHLERS, J. GMEHLING, Development of a universal group contribution equation of state I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 191 (2001) 177–188.
- [28] J. AHLERS, J. GMEHLING, Development of a Universal Group Contribution Equation of State II. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3489–3498.
- [29] J. AHLERS, J. GMEHLING, Development of a Universal Group Contribution Equation of State III. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria, Excess Enthalpies, and Activity Coefficients at Infinite Dilution with the VTPR Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5890–5899.
- [30] T. HOLDERBAUM, J. GMEHLING, PSRK : A Group Contribution Equation of State based on UNIFAC, *Fluid Phase Equilibria* 70 (1991) 251–265.
- [31] K. FISCHER, J. GMEHLING, Further development. Status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, *Fluid Phase Equilibria* 121 (1996) 185–206.
- [32] S. HORSTMANN, A. JABLONIEC, J. KRAFCZYK, J. FISCHER, J. GMEHLING, PSRK : group contribution equation of state : comprehensive revision and extension IV, including critical
-

- constants and a-function parameters for 1000 components, *Fluid Phase Equilibria* 227 (2005) 157–164.
- [33] G. SILVA-OLIVER, G. ELIOSA-JIMENEZ, F. GARCÍA-SÁNCHEZ, J. AVENDANO-GOMEZ, High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-*n*-pentane system, *Fluid Phase Equilibria* 250(1-2) (2006) 37–48.
- [34] G. ELIOSA-JIMENEZ, G. SILVA-OLIVER, F. GARCÍA-SÁNCHEZ, A. DE ITA DE LA TORRE, High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + *n*-Hexane System, *J. Chem. Eng. Data* 52(2) (2007) 395–404.
- [35] F. GARCÍA-SÁNCHEZ, G. ELIOSA-JIMENEZ, G. SILVA-OLIVER, A. GODINEZ-SILVA, High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + *n*-heptane) system, *J. Chem. Thermodyn.* 39(6) (2007) 893–905.
- [36] G. SILVA-OLIVER, G. ELIOSA-JIMENEZ, F. GARCÍA-SÁNCHEZ, J. AVENDANO-GOMEZ, High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen-*n*-nonane system, *J. Supercrit. Fluids* 42(1) (2007) 36–47.
- [37] F. GARCÍA-SÁNCHEZ, Communication personnelle.
- [38] R. PRIVAT, J. JAUBERT, F. MUTELET, Use of the PPR78 model to predict new equilibrium data of binary systems involving hydrocarbons and nitrogen. Comparison with other GCEOS, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 7483–7489.
- [39] A. KIDNAY, R. MILLER, W. PARRISH, M. HIZA, Liquid-vapor phase equilibriums in the molecular nitrogen-methane system from 130 to 180 deg.K, *Cryogenics* 15(9) (1975) 531–540.
- [40] M. GUPTA, G. GARDNER, M. HEGARTY, A. KIDNAY, Liquid-Vapor Equilibria for the $N_2 + CH_4 + C_2H_6$ System from 260 to 280 K, *J. Chem. Eng. Data* 25(4) (1980) 313–318.
- [41] T. BROWN, E. SLOAN, A. KIDNAY, Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system, *Fluid Phase Equilibria* 51 (1989) 299–313.
- [42] B. LU, P. YU, D. POON, Formation of a Third Liquid Layer in the Nitrogen - Methane - Ethane System, *J. Supercrit. Fluids* 222(5195) (1969) 768–769.
- [43] P. YU, I. ELSHAYAL, B. LU, Liquid-liquid-vapor equilibriums in the nitrogen-methane-ethane system, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 47(5) (1969) 495–498.
- [44] M. GUPTA, G. GARDNER, M. HEGARTY, A. KIDNAY, Liquid-vapor equilibriums for the $N_2 + CH_4 + C_2H_6$ system from 260 to 280 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 25(4) (1980) 313–318.
- [45] S.-D. CHANG, B. LU, Vapor-liquid equilibriums in the nitrogen-methane-ethane system, *Chemical Engineering Progress, Symposium Series* 63(81) (1967) 18–27.
- [46] H.-F. COSWAY, D. KATZ, Low-temperature vapor-liquid equilibrium in ternary and quaternary systems containing hydrogen, nitrogen, methane, and ethane, *AIChE Journal* 5 (1959) 40–50.
- [47] G. TRAPPEHL, H. KNAPP, Vapor-liquid equilibria in the ternary mixtures nitrogen-methane-ethane and nitrogen-ethane-propane, *Cryogenics* 27(12) (1987) 696–716.
- [48] S. BARSUK, O. BEN'YAMINOVICH, Liquid-vapor equilibrium in a nitrogen-methane-ethane mixture, *Gazovaya Promyshlennost* 12 (1973) 38–39.
- [49] A. AZARNOOSH, J. MCKETTA, Vapor-liquid equilibrium in the methane-*n*-decane-nitrogen system, *J. Chem. Eng. Data* 8(4) (1963) 513–519.
- [50] F. STECKEL, Vapor-liquid equilibria under pressure of some binary hydrogen sulfide-containing systems, *Sven. Kem. Tidskr.* 57 (1945) 209–216.

- [51] Données personnelles.
- [52] W. KAY, G. RAMBOSEK, Liquid-vapor equilibrium relations in binary systems. Propane-hydrogen sulfide systems, *J. Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 221–226.

BIBLIOGRAPHIE

Modélisation des fluides pétroliers à partir du modèle PPR78

V.1 Contexte

Depuis 2004, date de la création du modèle PPR78 jusqu'à aujourd'hui, JAUBERT et al. ont développé un modèle prédictif dans le but de pouvoir représenter avec le maximum de précision les **fluides pétroliers**. Après avoir calculé les interactions entre les hydrocarbures [1–3], les auteurs ont étendu leur modèle aux trois molécules CO_2 , N_2 et H_2S fréquemment regroupées sous l'appellation *gaz permanents* [4–6]. Pour compléter le modèle, d'autres composés soufrés, les mercaptans, ont été introduits dans PPR78 [7].

Au terme de ce travail, il est désormais possible de modéliser les fluides pétroliers puisque les interactions principalement présentes dans ces mélanges ont été calculées au fur et à mesure des étapes de développement du modèle.

Le but de ce chapitre est de confronter par PPR78 les prédictions de comportement de fluides pétroliers synthétiques aux mesures expérimentales publiées dans la littérature. Quelques rappels sur le vocabulaire utilisé par les pétroliers ainsi que sur le type d'expériences couramment réalisées sur les pétroles sont présentées en annexe V.3.

On présente par la suite les résultats de la modélisation de fluides pétroliers par PPR78. Il s'agit alors de prédiction pure puisqu'aucun paramètre du modèle n'est ajusté sur des données expérimentales.

Afin de quantifier la capacité prédictive du modèle PPR78, on utilise par la suite des écarts moyens en pression (relatifs et absolus). Si pour un système donné, on dispose de N valeurs expérimentales de pression de saturation, l'écart moyen en pression entre PPR78 et les mesures

se calcule par la formule :

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |P_{\text{exp}}^i - P_{\text{PPR78}}^i| \quad (\text{V.1})$$

où P_{exp}^i désigne la $i^{\text{ème}}$ pression de saturation expérimentale mesurée à une température T pour un système donné et P_{PPR78}^i désigne la pression de saturation correspondante, calculée à la même température T à partir du modèle PPR78.

Pour calculer un écart relatif, on utilise la formule :

$$\overline{\Delta P}_{\%} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{\text{exp}}^i - P_{\text{PPR78}}^i|}{P_{\text{exp}}^i} \quad (\text{V.2})$$

On notera que $\overline{\Delta P}$ s'exprime en *bar* tandis que $\overline{\Delta P}_{\%}$ est sans dimension.

Enfin, pour utiliser le modèle PPR78, il est nécessaire de disposer des température et pression critiques ainsi que du facteur acentrique de chaque molécule mise en jeu dans le mélange étudié. Par défaut, ces paramètres sont toujours issus du livre *The properties of gases and liquids* [8]. Si ces information ne figurent pas dans ce livre, on se réfère alors à la banque de données DIPPR. Enfin, si cette banque ne les contient pas, on utilise une méthode de contributions de groupes telle que celle de CONSTANTINO et GANI [9, 10] pour les déterminer.

V.2 Capacité de prédiction du comportement des pétroles par le modèle PPR78

Les résultats sont présentés par type de fluides : les gaz naturels, les bruts et les gaz à condensat.

V.2.1 Modélisation des gaz naturels

Fluide de ACOSTA et al.

En 1984, ACOSTA et al. [11] ont mesuré 25 pressions de rosée sur le système ternaire $\{CO_2(1) + \text{méthane}(2) + \text{propane}(3)\}$ de composition molaire globale : $x_1 = 0,048$, $x_2 = 0,723$ et $x_3 = 0,229$. Comme le prouve la figure V.1, PPR78 peut parfaitement représenter ces données. La déviation moyenne en pression pour l'ensemble de ces points de rosée vaut 0,8 bar (soit 4,8 %).

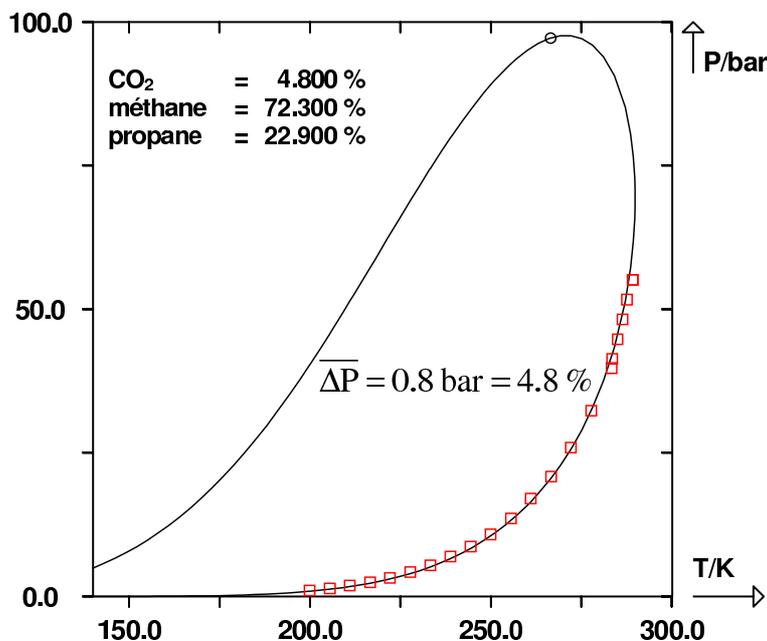


FIGURE V.1 – Représentation du mélange de ACOSTA et al. [11]. Trait continu : enveloppe de phases (P , T) du système CO_2 (4,8 mol %) + méthane (72,3 mol %) + propane (22,9 mol %) prédite par le modèle PPR78. (\square) points de rosée expérimentaux. (\circ) point critique calculé.

Fluide de PARIKH et al.

En 1984, PARIKH et al. [12] mesurent 14 points de bulle, 20 points de rosée et le point critique d'un gaz naturel constitué de 85,11 % de méthane, 10,07 % d'éthane et 4,82 % de propane.

Ce système est très bien prédit par PPR78. Les écarts maximum entre les pressions de saturation expérimentales et calculées sont observés au voisinage du maxcondenbar. Sur l'ensemble des pressions de bulle et de rosée, l'écart moyen avec le modèle PPR78 vaut 0,93 bar (soit 2,1 %) ce qui confirme la qualité de la prédiction. Concernant le point critique, PPR78 sur-estime sa température de 1,3 K (soit 0,60 %) et sa pression de 2,6 bar (soit 3,7 %).

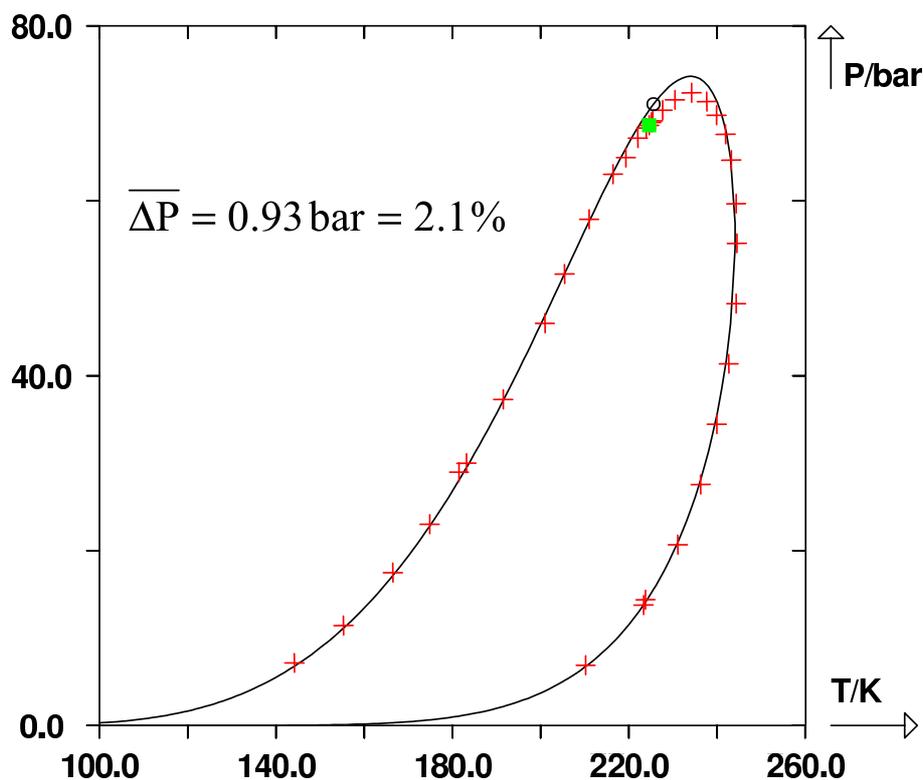


FIGURE V.2 – Trait continu : enveloppe de phases (P , T) du mélange {85,11 % de méthane + 10,07 % d'éthane + 4,82 % de propane} de PARIKH et al. [12] prédite par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) point critique calculé. (■) point critique expérimental.

Fluides de HAYNES

W.M. HAYNES a mesuré en 1982, 71 points de bulle [13] sur 17 mélanges renfermant entre 3 et 8 constituants et contenant du méthane (plus de 70 % dans tous les systèmes) avec de l'azote, de l'éthane, du propane, de l'isobutane, du n -butane, du 2-méthylbutane et du n -pentane. La composition des 17 fluides est donnée dans le tableau V.1 ci-après.

Les points de bulle sont mesurés à faible température (n'excédant pas 135 K). Les figures V.3 et V.4 ci-après représentent les 17 enveloppes de phases prédites par PPR78.

La déviation moyenne de PPR78 sur les pressions du bulle est de 0,050 bar soit 2,3 %. Ces systèmes sont donc très bien prédits par PPR78 en dépit des faibles températures.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

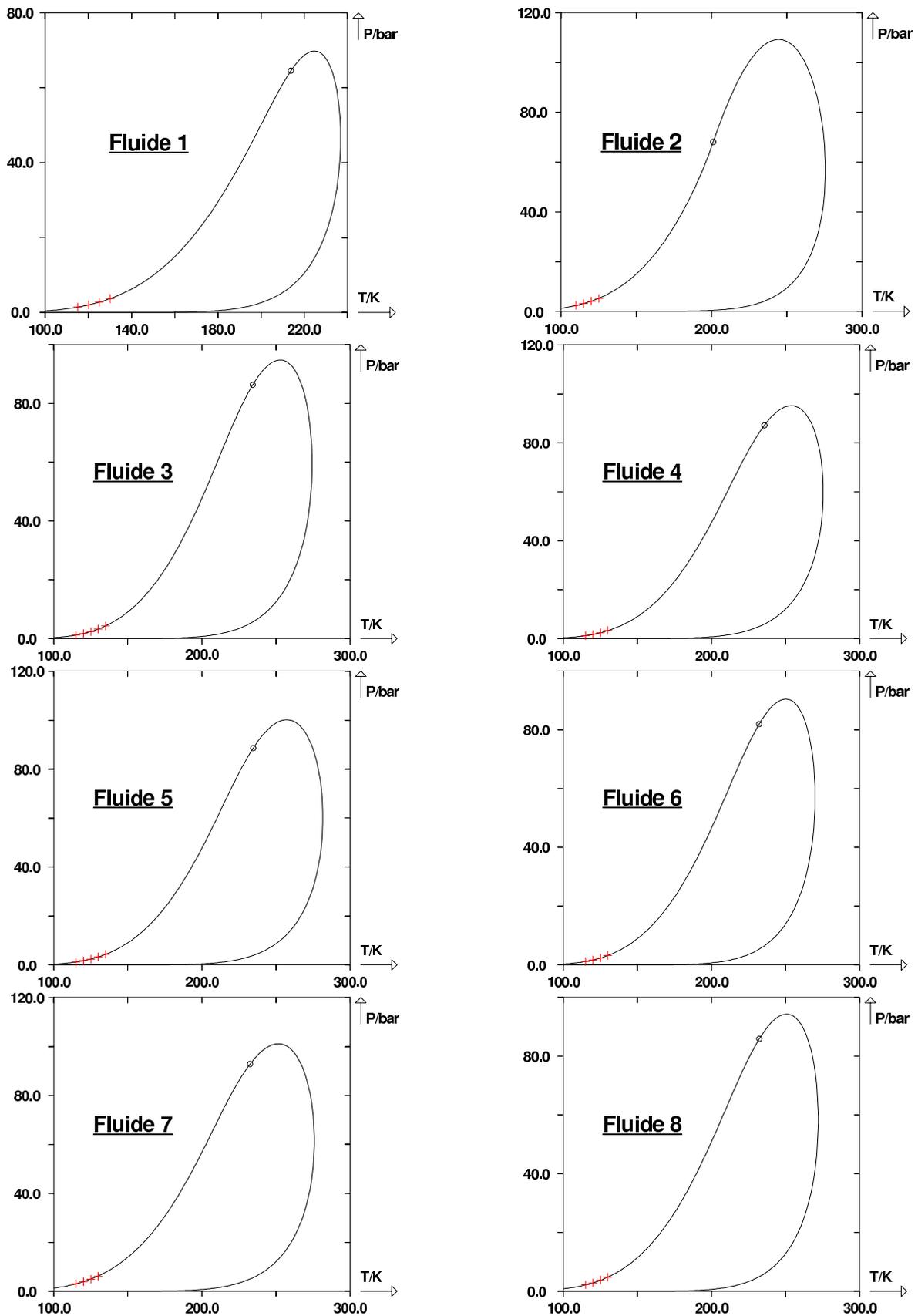


FIGURE V.3 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des mélanges n° 1 à 8 de HAYNES [13] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

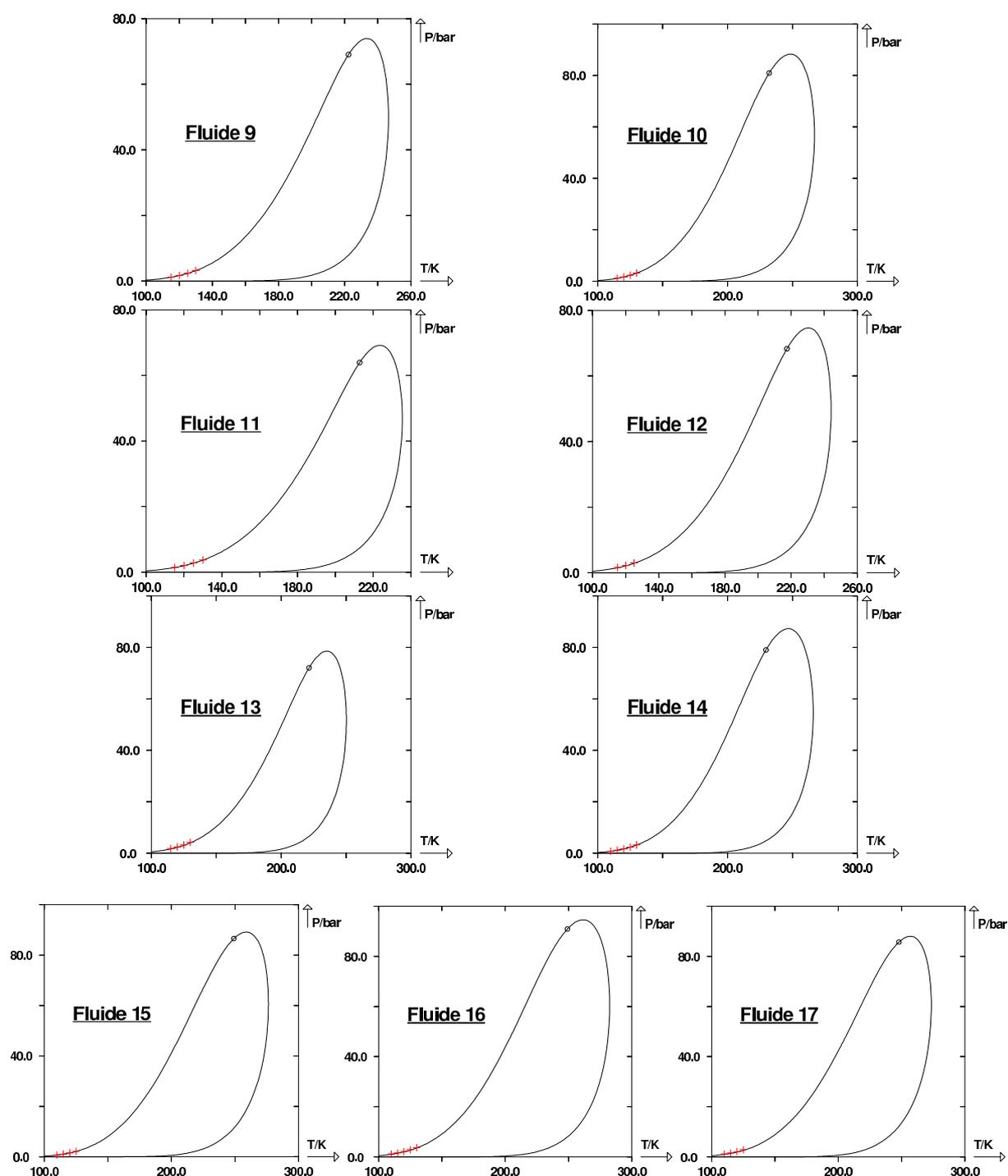


FIGURE V.4 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des mélanges n° 9 à 17 de HAYNES [13] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE
MODÈLE PPR78

Fluide n°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
1	0,05931	0,89071	-	-	-	0,04998	-	-
2	-	0,86040	0,04600	0,04790	0,04570	-	-	-
3	-	0,85378	0,05178	0,04703	0,04741	-	-	-
4	-	0,85133	0,05759	0,04808	-	0,04300	-	-
5	-	0,84566	0,07924	0,05060	-	0,02450	-	-
6	0,04801	0,80940	0,04542	0,05050	0,04667	-	-	-
7	0,02628	0,81249	0,08484	0,04931	-	0,02708	-	-
8	-	0,85890	0,11532	0,01341	0,00530	0,00705	-	-
9	-	0,84558	0,08153	0,04778	0,01259	0,01252	-	-
10	0,00601	0,90613	0,06026	0,02154	0,00300	0,00306	-	-
11	0,00973	0,88225	0,07259	0,02561	0,00490	0,00492	-	-
12	0,01383	0,85934	0,08477	0,02980	0,00519	0,00707	-	-
13	-	0,85341	0,07898	0,04729	0,00854	0,00992	0,00097	0,00089
14	-	0,75442	0,15401	0,06950	0,00978	0,01057	0,00089	0,00083
15	0,00859	0,75713	0,13585	0,06742	0,01336	0,01326	0,00223	0,00216
16	0,00801	0,74275	0,16505	0,06547	0,00843	0,00893	0,00069	0,00067
17	0,00599	0,90068	0,06537	0,02200	0,00291	0,00284	0,00010	0,00011

TABLE V.1 – Compositions molaires des 17 fluides de HAYNES. Indices : 1 = N_2 , 2 = méthane, 3 = éthane, 4 = propane, 5 = isobutane, 6 = n -butane, 7 = 2-méthylbutane, 8 = n -pentane

Fluides de YARBOROUGH

En 1970, YARBOROUGH et al. [14] mesurent 52 pressions de saturation sur 45 gaz naturels différents contenant entre 2 et 7 constituants dont l'azote, le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthane, le propane, le n -butane et le n -pentane.

La composition des 45 mélanges est donnée dans le tableau V.2. Les résultats de la modélisation de ces mélanges par PPR78 sont montrés sur les figures V.5 à V.10.

Fluide n°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
1	0,23	0,08	39,57	0,07	60,05	-	-
2	1,97	0,08	38,88	0,07	59,00	-	-
3	5,00	0,08	37,68	0,06	57,18	-	-
4	8,00	0,08	36,49	0,06	55,37	-	-
5	10,00	0,08	35,70	0,05	54,17	-	-
6	8,90	0,07	31,75	0,06	59,22	-	-
7	5,59	0,04	19,94	0,07	74,36	-	-
8	10,00	0,04	19,00	0,07	70,89	-	-
9	0,25	0,09	43,11	0,05	56,50	-	-
10	1,99	0,09	42,35	0,05	55,52	-	-
11	3,99	0,09	41,49	0,05	54,38	-	-
12	0,22	0,08	37,37	0,04	62,29	-	-
13	4,00	0,08	35,96	0,04	59,92	-	-
14	8,00	0,08	34,45	0,04	57,43	-	-
15	12,00	0,07	32,96	0,04	54,93	-	-
16	16,00	0,07	31,46	0,04	52,43	-	-
17	-	-	45,00	-	55,00	-	-

Suite du tableau page suivante.

Fluide n°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
18	3,00	-	43,65	-	53,35	-	-
19	6,00	-	42,30	-	51,70	-	-
20	9,00	-	40,95	-	50,05	-	-
21	12,00	-	39,60	-	48,40	-	-
22	-	-	47,50	-	52,50	-	-
23	2,00	-	46,55	-	51,45	-	-
24	4,00	-	45,60	-	50,40	-	-
25	6,00	-	44,65	-	49,35	-	-
26	-	-	36,05	39,04	24,91	-	-
27	-	-	33,66	36,45	29,89	-	-
28	-	-	28,87	31,27	39,86	-	-
29	-	-	24,07	26,07	49,86	-	-
30	-	-	32,85	39,27	27,88	-	-
31	-	-	30,76	36,78	32,46	-	-
32	-	-	24,30	29,05	46,65	-	-
33	-	-	14,48	53,91	31,61	-	-
34	0,09	0,03	15,68	53,51	30,69	-	-
35	0,08	0,03	13,54	46,21	40,14	-	-
36	5,20	-	45,98	8,82	40,00	-	-
37	4,76	-	42,14	8,09	45,01	-	-
38	3,46	-	30,65	5,88	60,01	-	-
39	15,76	0,07	30,99	0,04	51,64	1,50	-
40	15,13	0,07	29,75	4,03	49,58	1,44	-
41	2,60	0,11	41,66	30,77	19,15	4,77	0,94
42	0,90	-	21,55	47,66	27,78	1,79	0,32
43	1,81	-	28,68	41,36	23,91	3,59	0,65
44	2,55	-	34,43	36,28	20,79	5,04	0,91
45	3,66	-	43,13	28,60	16,07	7,24	1,30

TABLE V.2: Compositions molaires (en %) des 45 fluides de YARBOROUGH. Indices : 1 = N_2 , 2 = CO_2 , 3 = méthane, 4 = éthane, 5 = propane, 6 = n -butane, 7 = n -pentane.

Sur les 52 pressions de saturation mesurées, PPR78 permet une prédiction moyenne à 2,0 bar (soit 3,2 %), ce qui n'est sans doute pas très éloigné de la précision expérimentale.

Fluides de DAVIS et al.

Dans un article daté de 1954, DAVIS et al. [15] montrent les résultats de mesures de pressions de saturation réalisées sur sept gaz naturels différents appelés A-1, A-2, A-3, A-4, AB-1, AB-2 et AB-3. Ces gaz contiennent du dioxyde de carbone, de l'azote ainsi que des alcanes renfermant de 1 à 6 atomes de carbones. Quelques alcanes de tailles supérieures sont présents en très faibles quantités dans les mélanges (moins de 0,2 % en moles à chaque fois) et sont regroupés sous l'appellation « heptanes + ». Aucun détail concernant la composition de cette coupe n'est fourni dans la publication de DAVIS et al. Par conséquent, afin de s'affranchir de cette inconnue du problème, nous avons décidé, pour modéliser ces sept mélanges, de répartir la composition de la

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

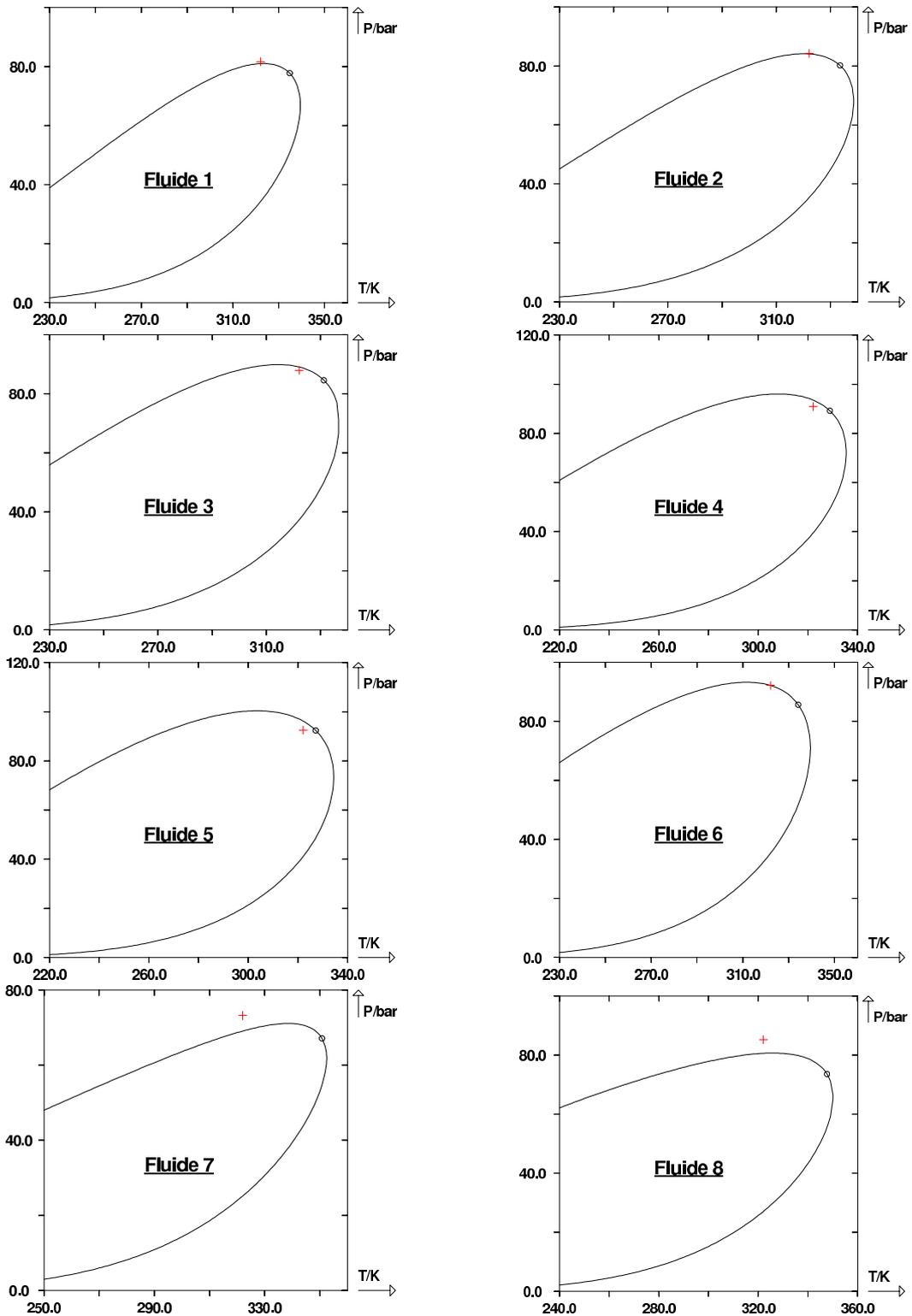


FIGURE V.5 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 1 à 8 de YARBOROUGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

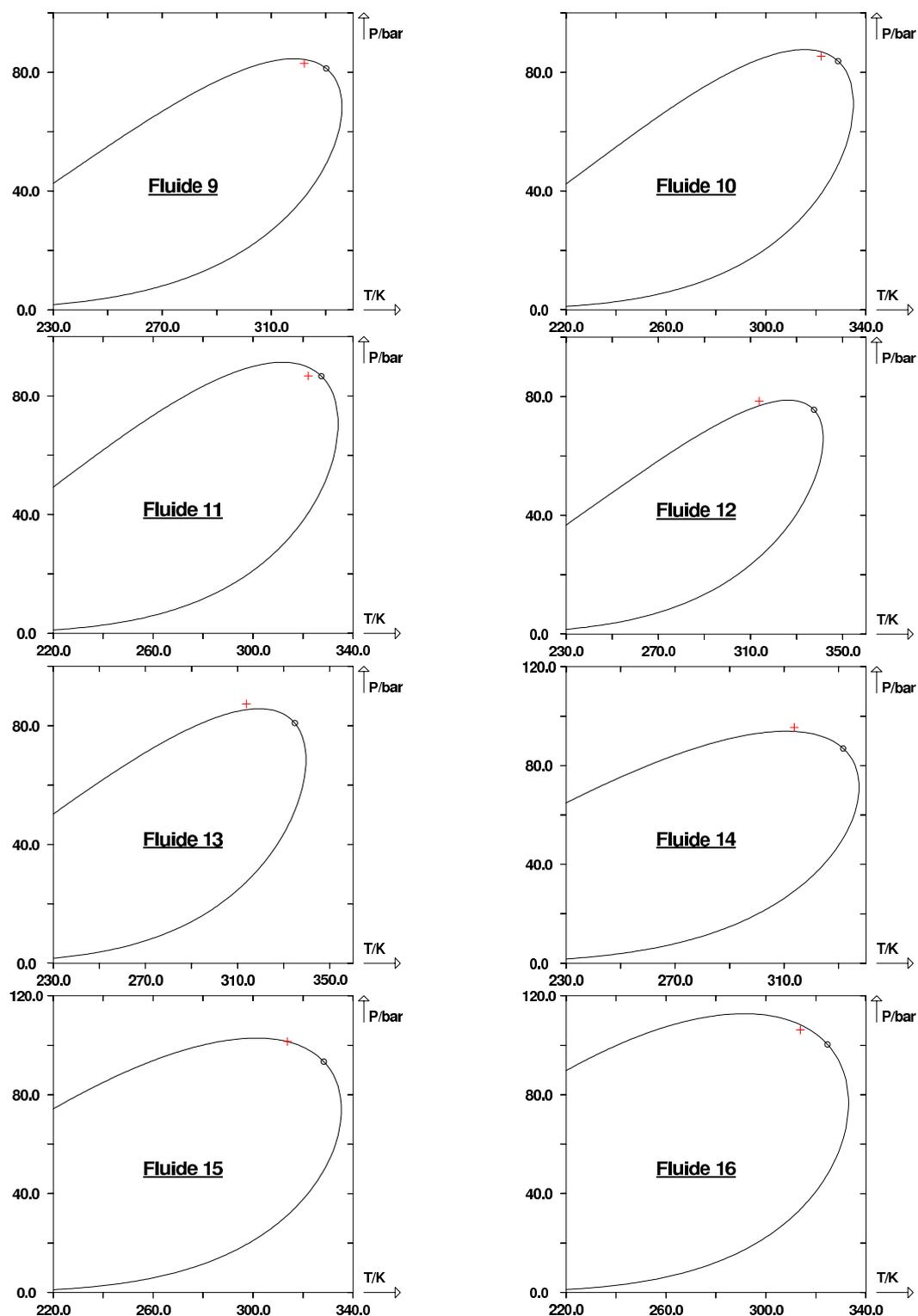


FIGURE V.6 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 9 à 16 de YARBOROUGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

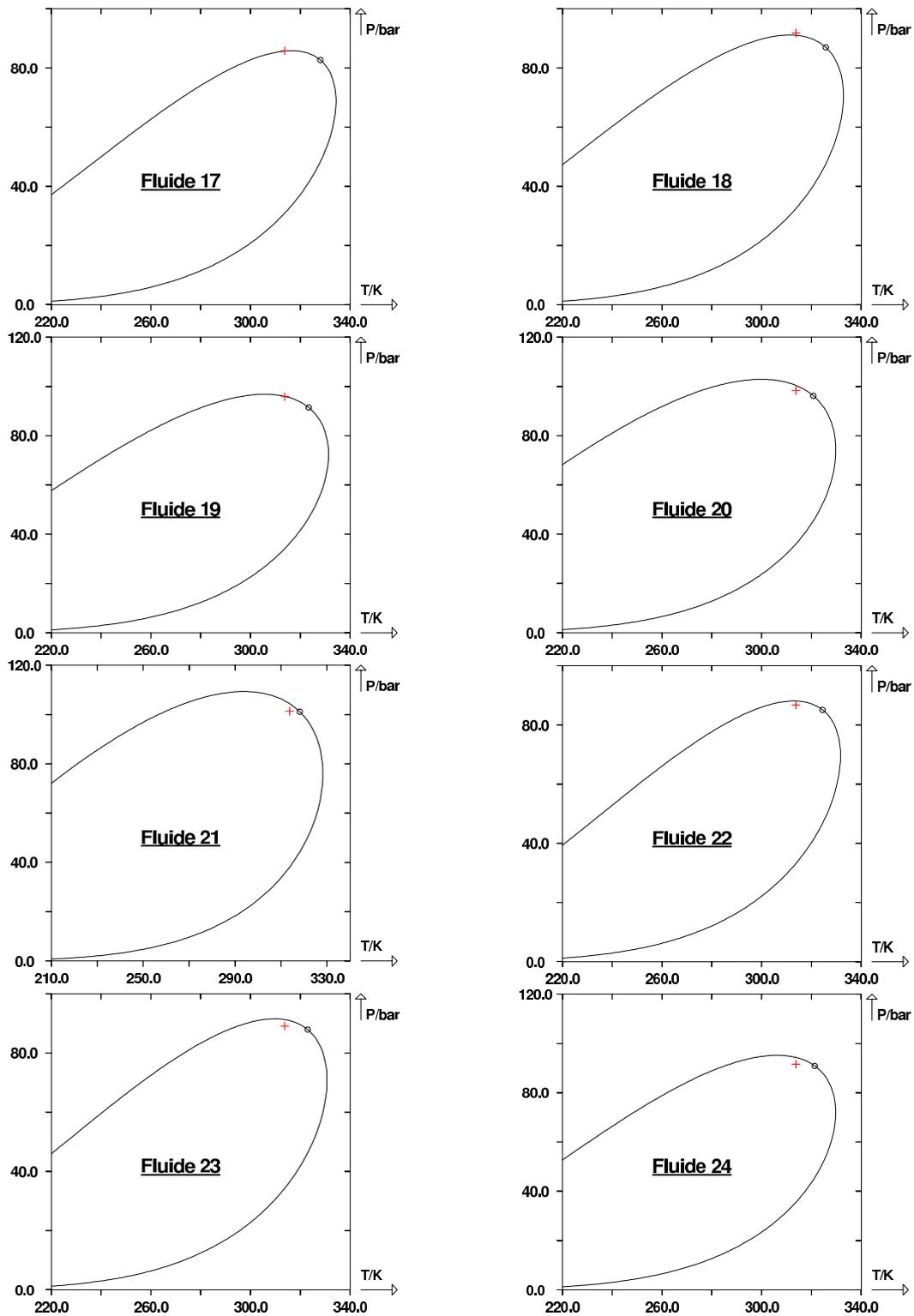


FIGURE V.7 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 17 à 24 de YARBOROUGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

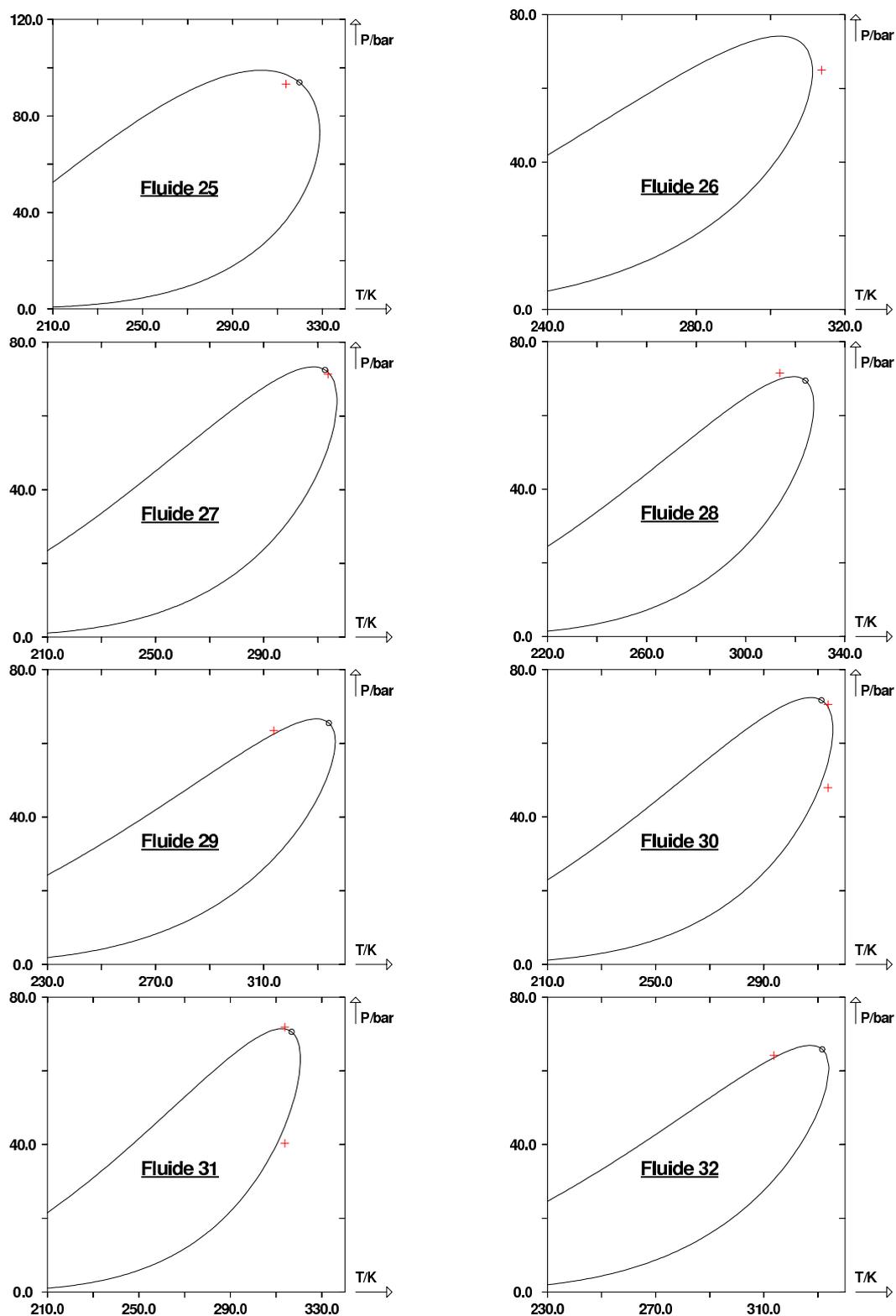


FIGURE V.8 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 25 à 32 de YARBOURGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

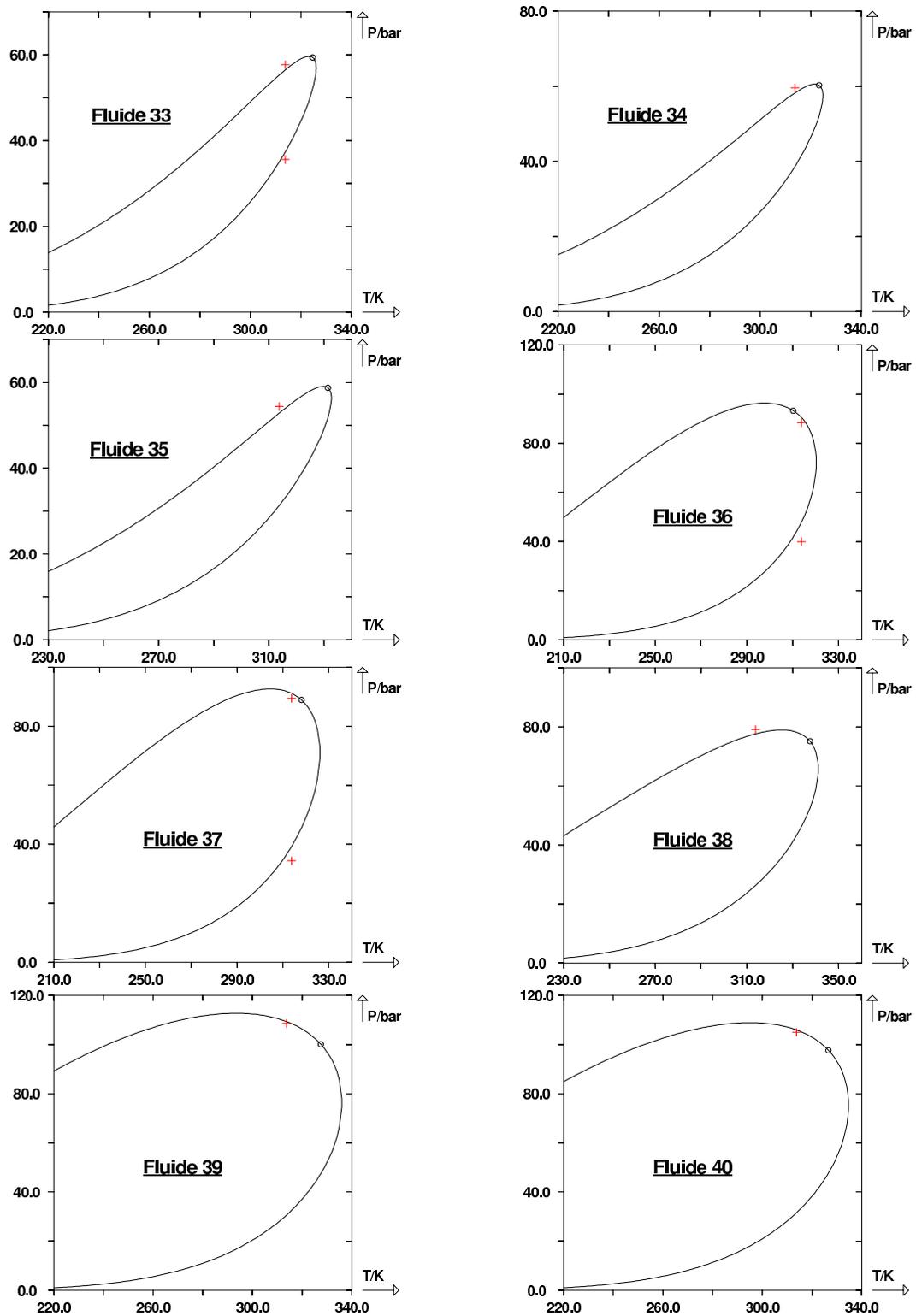


FIGURE V.9 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 33 à 40 de YARBO-ROUGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

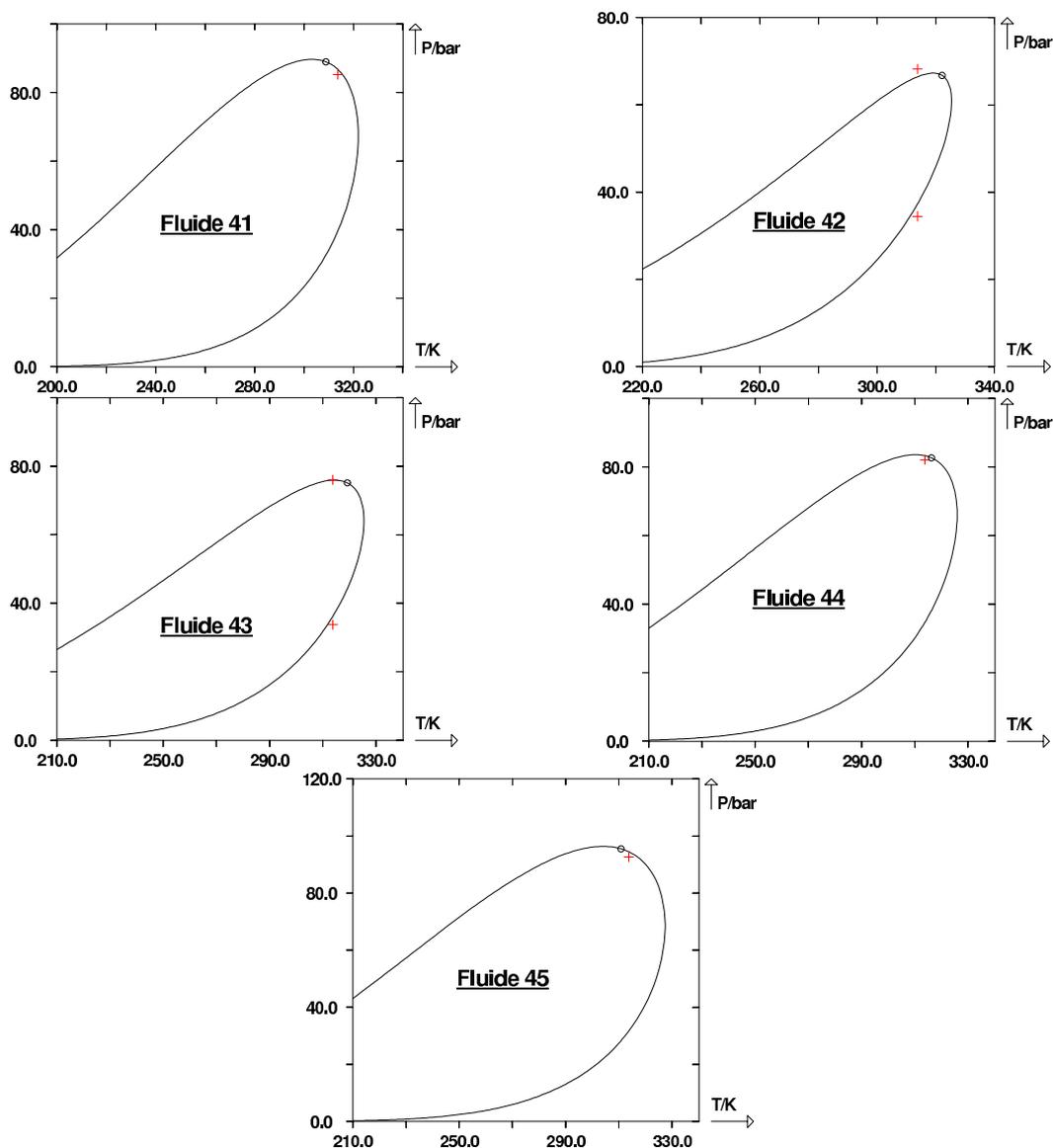


FIGURE V.10 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 40 à 45 de YARBOURGH et al. [14] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

coupe *heptanes* + sur l'ensemble des autres constituants de chaque gaz naturel. En agissant de la sorte, les compositions des sept mélanges sont celles données dans le tableau V.3.

Sur les 54 pressions de bulle et de rosée mesurées, on observe un écart moyen en pression de 1,7 bar (soit 3,3 %) avec le modèle PPR78. La figure V.11 montre que ces systèmes sont très bien prédits par PPR78.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

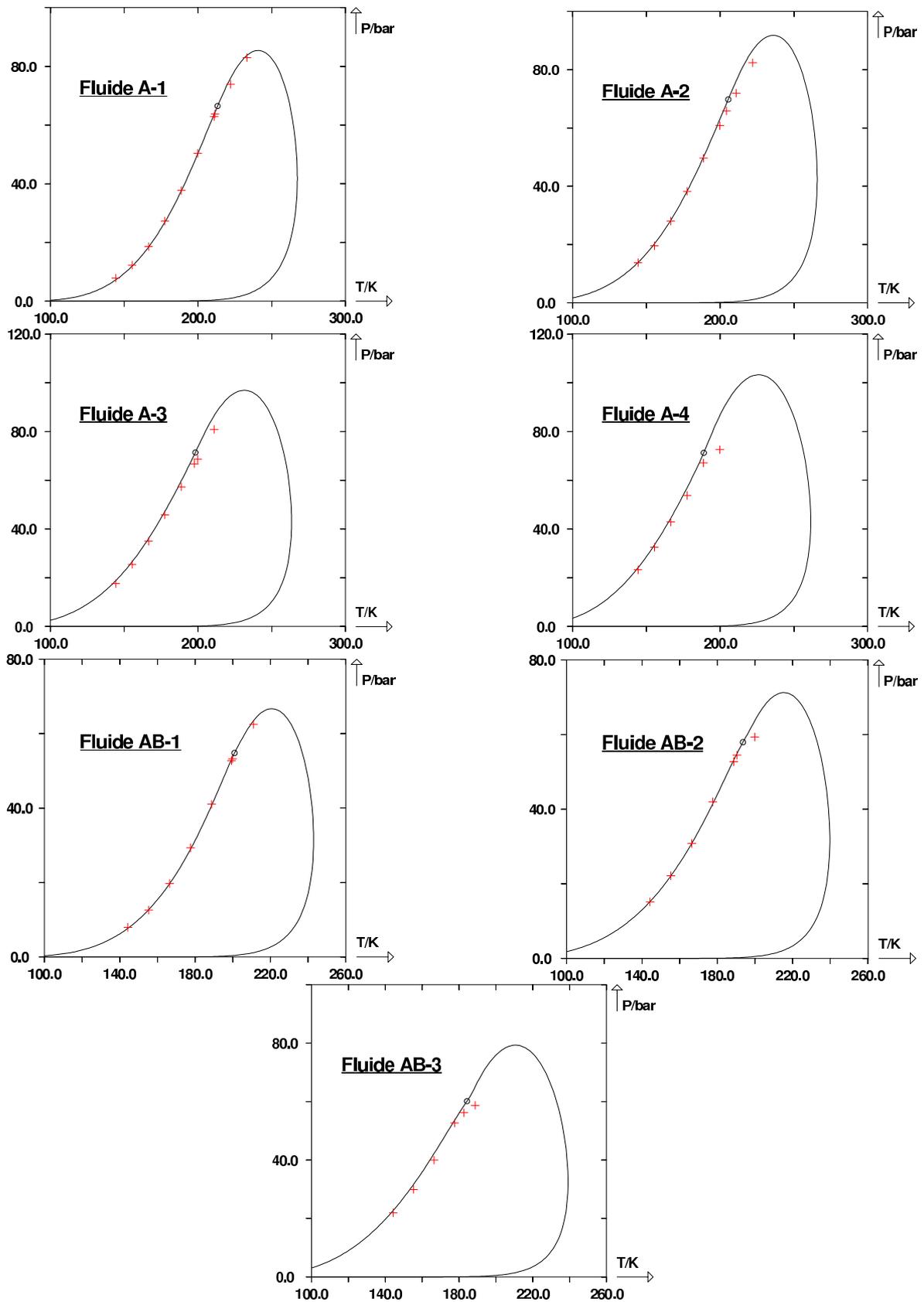


FIGURE V.11 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de DAVIS et al. [15] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

Fluide n°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}
A-1	1,202	-	91,054	4,408	1,913	0,331	0,601	0,210	0,130	0,150
A-2	1,092	8,854	82,994	4,016	1,743	0,300	0,551	0,190	0,120	0,140
A-3	1,002	16,134	76,365	3,696	1,602	0,280	0,511	0,180	0,110	0,120
A-4	0,911	24,444	68,797	3,335	1,442	0,300	0,401	0,160	0,100	0,110
AB-1	0,440	-	96,748	1,601	0,700	0,140	0,200	0,070	0,050	0,050
AB-2	0,300	11,307	85,852	1,501	0,600	0,120	0,180	0,060	0,040	0,040
AB-3	0,200	24,012	73,677	1,201	0,530	0,100	0,150	0,050	0,040	0,040

TABLE V.3 – Compositions molaires des 7 fluides de DAVIS et al. Indices : 1 = CO_2 , 2 = N_2 , 3 = méthane, 4 = éthane, 5 = propane, 6 = isobutane, 7 = n -butane, 8 = 2-méthylbutane, 9 = n -pentane, 10 = n -hexane.

Fluide de OSCARSON et SAXEY

En 1982, OSCARSON et SAXEY [16] s'intéressent, dans le cadre d'une étude pour le G.P.A.¹, à un gaz naturel constitué d'azote, de méthane, d'éthane et de propane. Sur ce système, ils mesurent 6 points de bulle et le point critique. Comme le montre la figure V.12, ces points sont parfaitement prédits par PPR78. En particulier, on notera que le point critique est prédit avec une erreur de l'ordre de 2 % en température et inférieure au pourcent en pression.

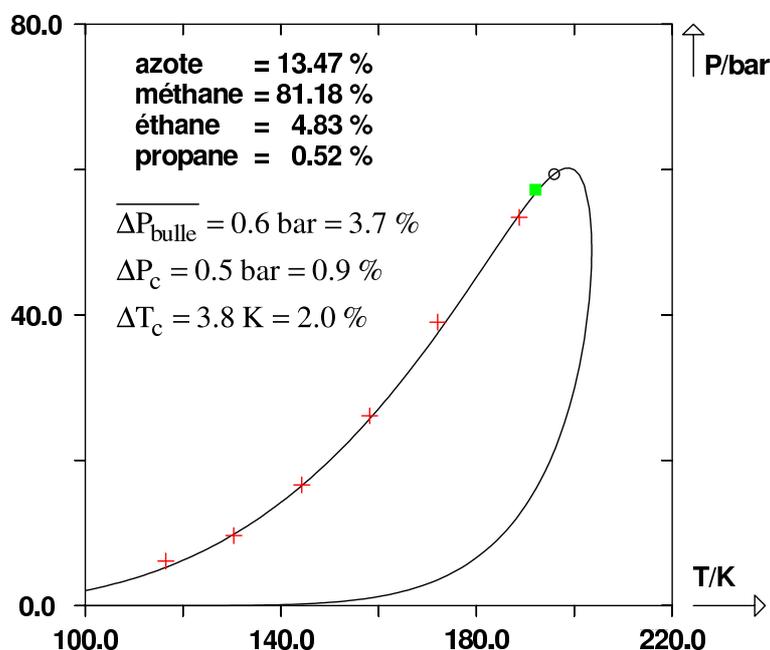


FIGURE V.12 – Trait continu : enveloppe de phases (P , T) du gaz naturel de OSCARSON et SAXEY [16] prédite par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (■) point critique expérimental. (○) point critique calculé.

1. Gas Processors Association

Fluides de JARNE et al.

En 2004, JARNE et al. ont mesuré 110 points de rosée (inférieurs et supérieurs) sur deux gaz naturels constitués d'azote, de dioxyde de carbone et d'alcane légers. Les résultats de la prédiction sont montrés sur la figure V.13.

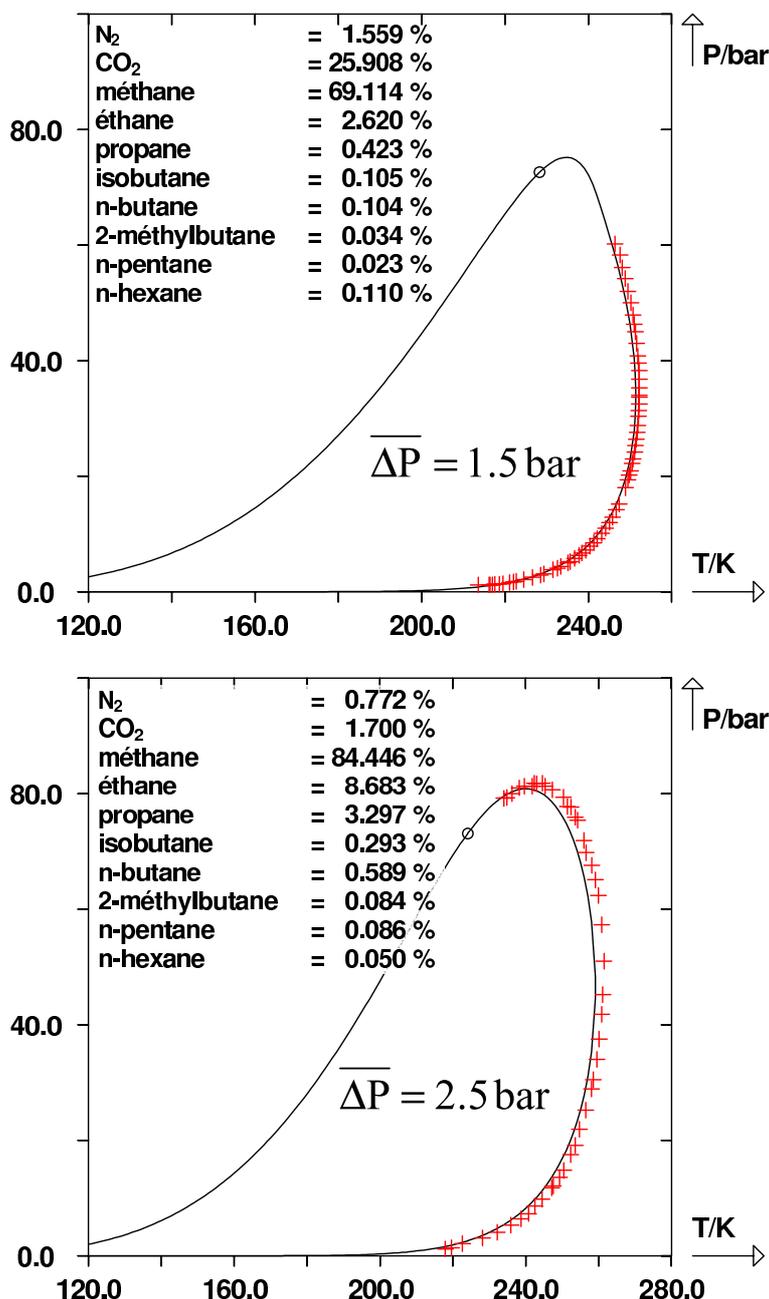


FIGURE V.13 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de JARNE et al. [17] prédites par le modèle PPR78. (+) points de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

D'un point de vue quantitatif, l'écart moyen en pression sur l'ensemble de ces points avec le modèle PPR78 vaut 2,0 bar (soit 9,6 %). Un si bon accord est d'autant plus méritant que de nombreux points de rosée se situent au voisinage du maxcondentherm. A proximité de ce point la pente de l'enveloppe de phases est très raide (et même infinie au niveau du maxcondentherm).

Dans ce domaine, une faible variation de la température induit une grande variation de la pression de saturation.

Fluide de ZHOU et al.

En 2006, ZHOU et al. [18] ont mesuré 6 points de rosée sur un gaz naturel constitué d'azote, de dioxyde de carbone et de sept alcanes. La figure V.14 confronte points expérimentaux et calculés.

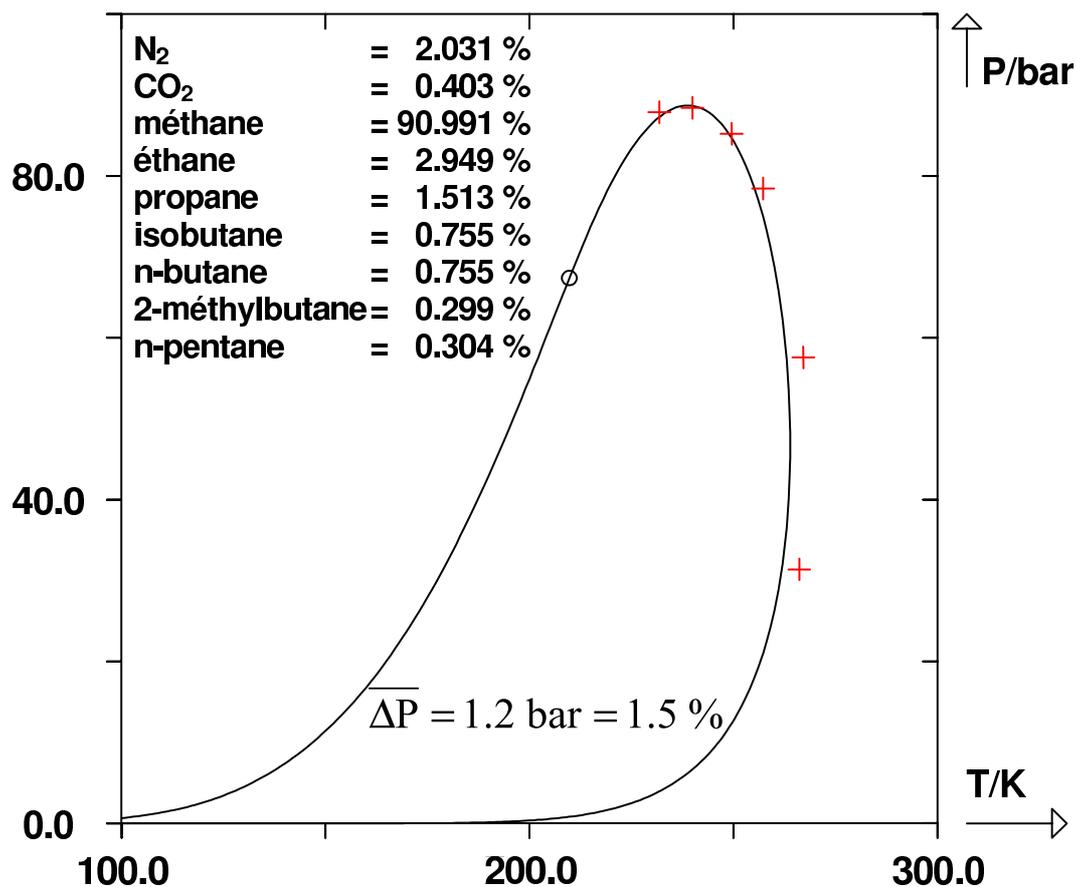


FIGURE V.14 – Trait continu : enveloppe de phases (P , T) du fluide de ZHOU et al. [18] prédite par le modèle PPR78. (+) points de rosée expérimentaux. (O) point critique calculé.

La déviation moyenne en pression avec le modèle PPR78 pour ce fluide vaut 1,2 bar (soit 1,5 %). On constate à nouveau une très fidèle prédiction du comportement de ce fluide par le modèle PPR78.

Fluides de GONZALEZ et LEE

En 1968 GONZALEZ et LEE ont mesuré 146 pressions de bulle et de rosée sur six systèmes différents constitués d'azote et d'alcane linéaires légers (jusqu'au n -hexane). La composition des six fluides est donnée dans le tableau V.4 ci-après.

On représente sur la figure V.15, la modélisation des six systèmes de GONZALEZ et LEE par PPR78. On constate que les fluides 1, 3 et 4 sont très bien représentés par notre modèle. Le fluide 5 est représenté avec une assez bonne précision sur les pressions de bulle et une moins bonne précision sur les pressions de rosée. Enfin, les fluides 2 et 6 sont assez mal décrits par PPR78.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE
MODÈLE PPR78

Constituants	Fluide 1	Fluide 2	Fluide 3	Fluide 4	Fluide 5	Fluide 6
N_2	3,30	3,10	1,50	1,60	1,60	1,40
méthane	90,98	81,44	95,89	95,02	94,47	94,30
éthane	5,60	11,10	2,60	2,60	2,60	2,70
propane	0,12	1,80	0,01	0,78	0,81	0,74
<i>n</i> -butane	-	0,26	-	-	0,52	0,49
<i>n</i> -pentane	-	-	-	-	-	0,10
<i>n</i> -hexane	-	2,30	-	-	-	0,27

TABLE V.4 – Compositions molaires (en %) des six fluides de GONZALEZ et LEE.

Globalement, l'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées est égal à 7,6 *bar* (soit 29 %). L'écart type entre les écarts moyens des six systèmes est dans ce cas assez important. Par exemple, l'écart moyen en pression pour les points du fluide 3 est de 1,2 *bar* (7,1 %) tandis que pour le fluide 2, il est de 24 *bar* (74 %).

Fluides de GU et al.

En 1993, GU et al. [20] ont mesuré dix points de bulle et douze points de rosée sur trois systèmes différents : un système binaire (CH_4/H_2S) et deux gaz à neuf constituants riches en sulfure d'hydrogène. Les points expérimentaux modélisés par PPR78 sont représentés sur la figure V.16.

On peut constater que PPR78 prédit de manière très satisfaisante le comportement de ces systèmes. On observe une déviation moyenne en pression de 2,3 *bar* (soit 3,6 %) entre les points expérimentaux et PPR78.

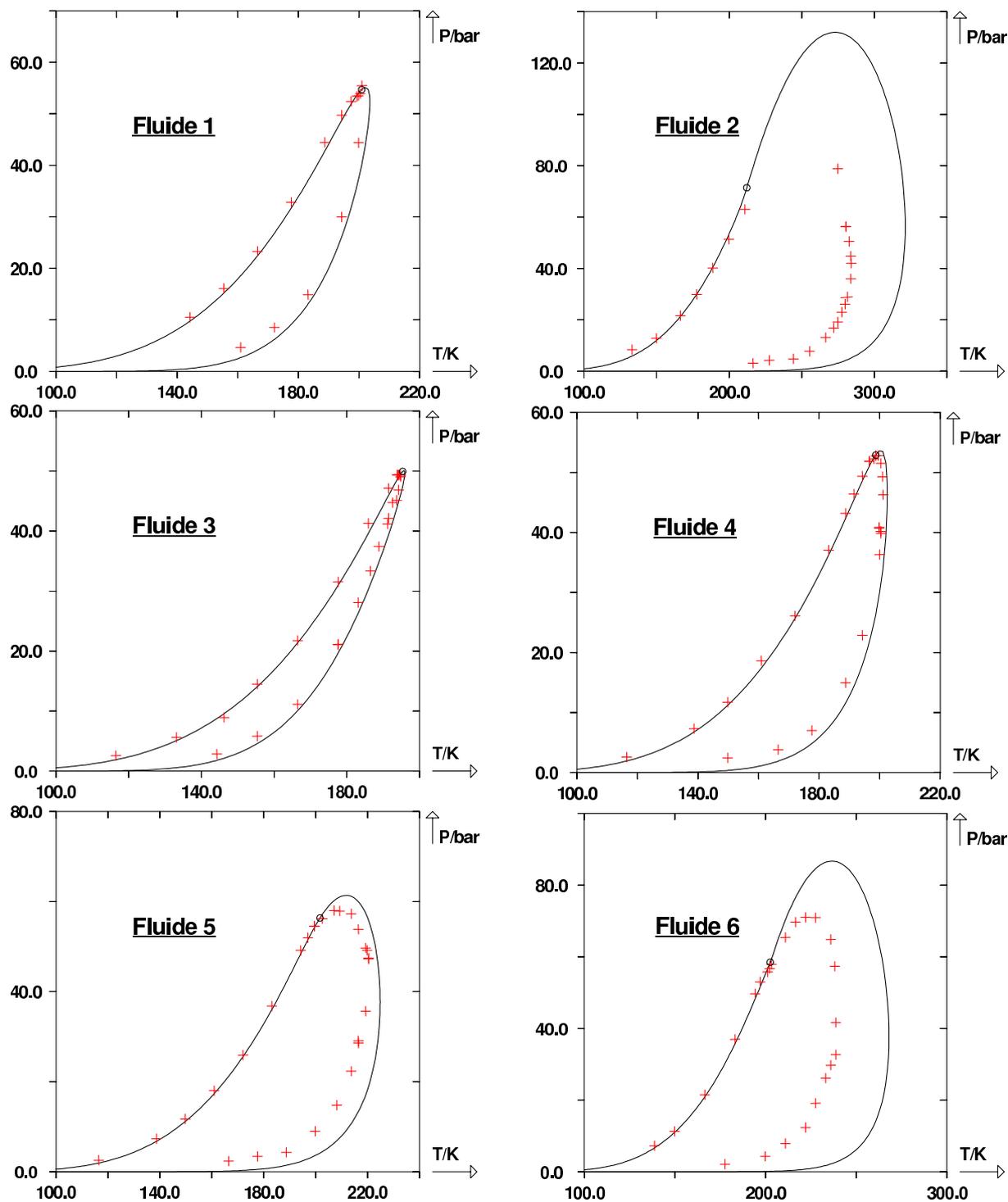


FIGURE V.15 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides de GONZALEZ et LEE [19] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

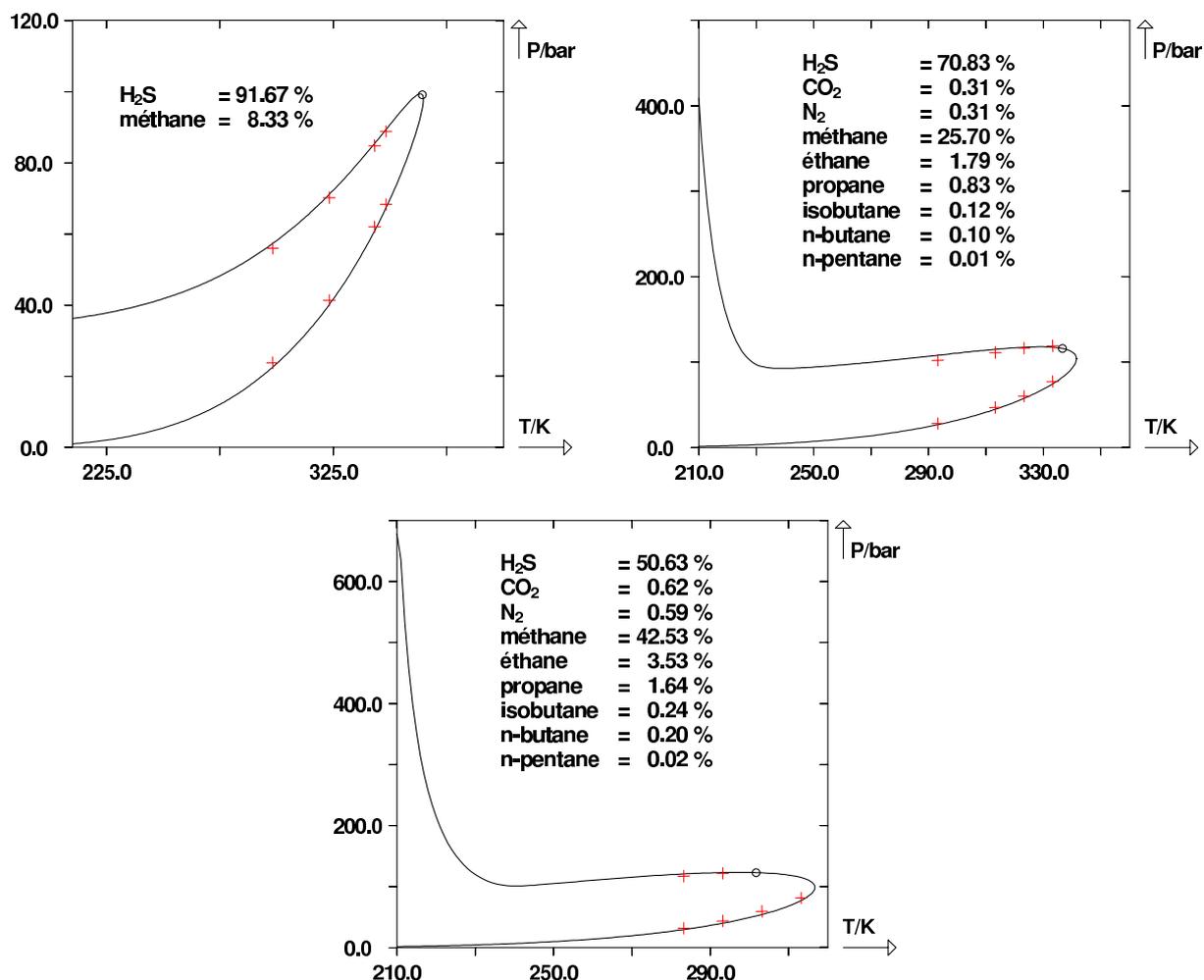


FIGURE V.16 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de GU et al. [20] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2.2 Modélisation des gaz à condensats

Fluides de JENSEN et al.

JENSEN et al. ont mesuré en 2003, 31 pressions de saturation (i.e. 4 pressions de bulle et 27 pressions de rosée) sur trois gaz à condensat synthétiques différents. Ces fluides possèdent des proportions identiques en méthane, n -pentane, 2-méthylbutane, n -hexane. Ces quatre constituants représentent 99,5 % de la composition molaire. Les 0,5 % restant sont répartis entre le n -tétracosane (n -C₂₄) et le naphthalène.

Les propriétés physico-chimiques du tétracosane sont issues de la banque DIPPR. La figure V.17 présente les résultats de la prédiction par PPR78 de ces points. Le modèle prévoit un écart moyen en pression de 15 bar (soit 7,7 %).

Fluide de GOZALPOUR et al.

GOZALPOUR et al. effectuent en 2003 [22] les mesures de six points de rosée sur un gaz à condensat formé de cinq alcanes linéaires allant du méthane au n -hexadécane. Comme le montre la figure V.18, PPR78 est capable de prédire avec précision le comportement de ce système (voir

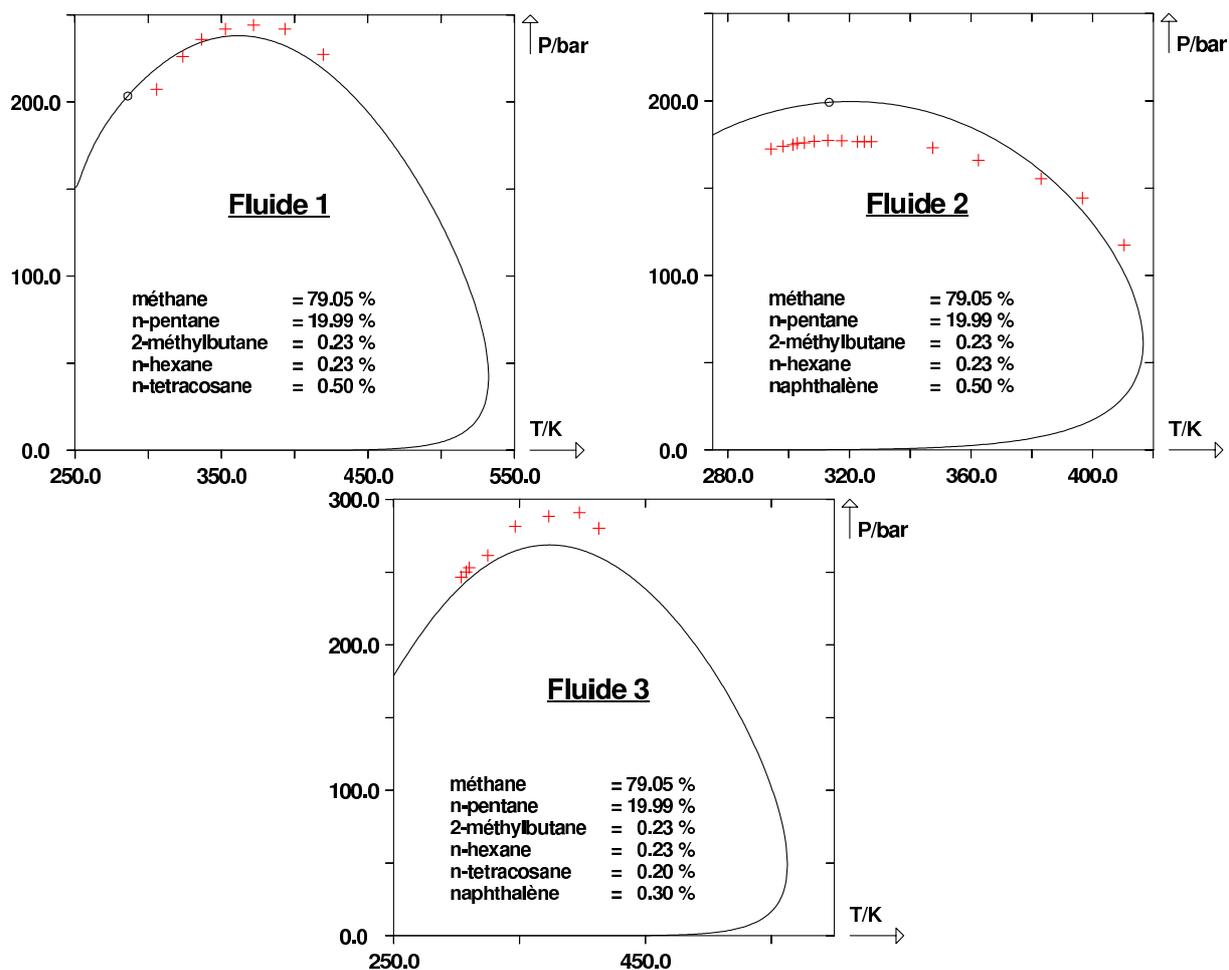


FIGURE V.17 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de JENSEN et al. [21] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

figure V.18).

On notera que la gamme de pressions et de températures représentées sur la figure V.18 ne permet pas de faire apparaître le point critique du mélange.

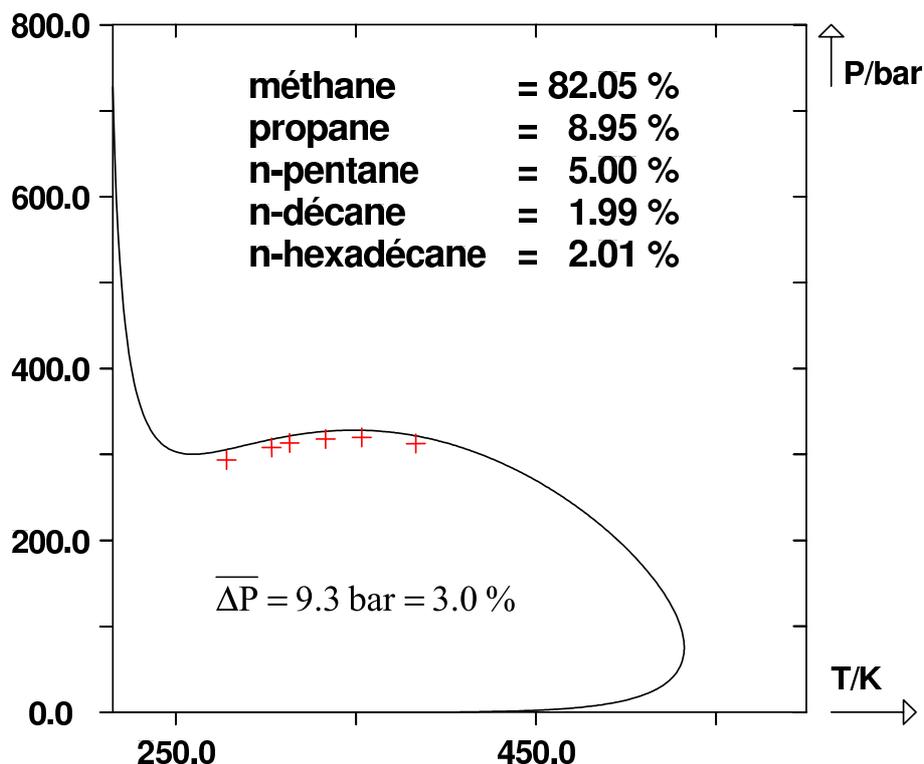


FIGURE V.18 – Trait continu : enveloppe de phases (P , T) du fluide de GOZALPOUR et al. [22] prédite par le modèle PPR78. (+) points de rosée expérimentaux.

V.2.3 Modélisation des bruts

Fluide de RUFFIER-MERAY et al.

En 1998, RUFFIER-MERAY et al. [23] ont mesuré six points de la courbe de gonflement d'un pétrole brut P par un gaz d'injection G à la température $T = 393,15 \text{ K}$. Les compositions des fluides P et G sont indiquées dans le tableau V.5.

Concernant la décaline, on a supposé, en l'absence de précision, qu'elle était constituée de 50 % de cis-décaline et de 50 % de trans-décaline.

Dans leur article [23], les auteurs précisent que sur les six pressions de saturation mesurées, deux sont des pressions de rosée et les quatre autres sont des pressions de bulle. En regardant la figure V.19, on peut constater que PPR78 prédit parfaitement cette classification des pressions expérimentales. Notre modèle prévoit une déviation moyenne en pression de 17 bar par rapport aux données expérimentales (soit 4,9 %).

Fluides de UNGERER et al.

En 1995, UNGERER et al. ont effectué des mesures de 36 pressions de rosée sur quatre bruts différents dont on donne la composition dans le tableau V.6 ci-après.

Les auteurs ont utilisé comme brut de référence le fluide 1. Dans les expériences 2, 3 et 4, ils ont utilisé leur brut de référence auquel ils ont ajouté des petites quantités de phénanthrène ou de n -hexatriacontane.

Constituants	Gaz d'injection G	Pétrole P
CO_2	3,07	-
méthane	75,83	42,87
éthane	15,00	8,27
propane	5,12	4,72
n -butane	0,98	3,53
n -hexane	-	4,96
méthylcyclohexane	-	4,19
toluène	-	4,14
n -décane	-	5,44
décaline	-	4,46
1-méthyl-naphthalène	-	4,39
n -hexadécane	-	6,54
n -eicosane	-	2,32
n -tétracosane	-	0,56
squalane ²	-	3,61

TABLE V.5 – Compositions molaires (en %) du brut et du gaz d'injection de RUFFIER-MERAY et al.

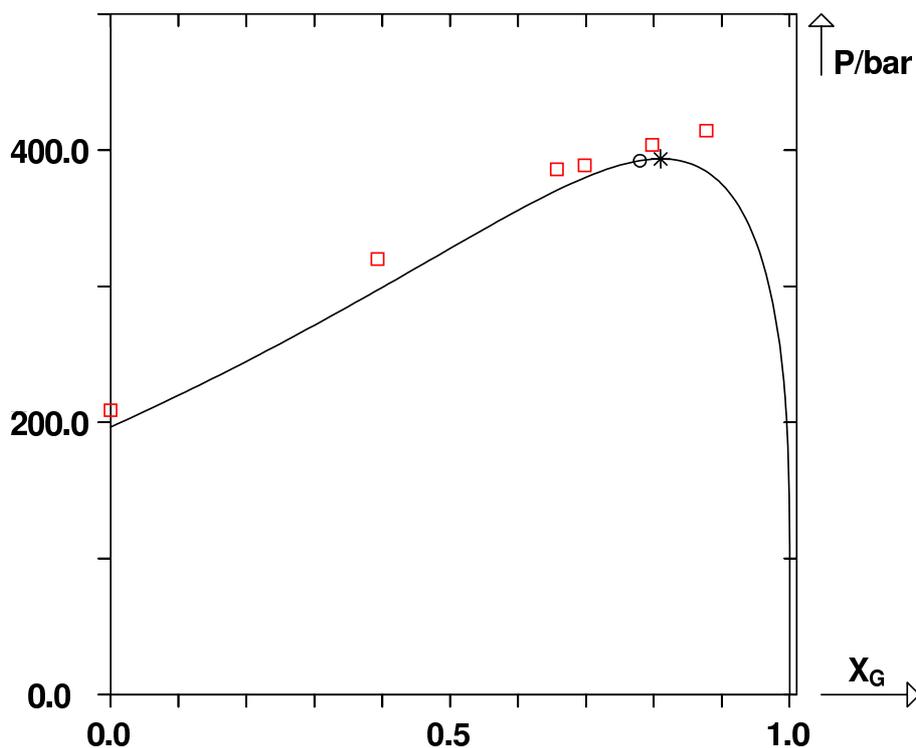


FIGURE V.19 – Courbe de gonflement à $T = 393,15\text{ K}$ du brut P de RUFFIER-MERAY et al. [23] par le gaz d'injection G , modélisée par PPR78. (\square) points de bulle et de rosée expérimentaux. (\circ) point critique calculé. (*) FCMP calculée.

La figure V.20 montre les résultats de la modélisation de ces 36 points par PPR78.

On peut constater que les petites quantités de phénanthrène et de n -hexatriacontane injectées

2. 2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane de formule brute $C_{30}H_{62}$.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

Constituants	Fluide 1	Fluide 2	Fluide 3	Fluide 4
méthane	74,720	75,810	76,300	75,600
éthane	10,970	11,320	11,400	11,300
<i>n</i> -butane	4,420	4,880	4,900	4,900
toluène	2,720	1,990	2,000	2,000
<i>n</i> -octane	3,870	2,680	2,700	2,700
<i>n</i> -hexadécane	3,300	2,300	2,300	2,300
phénanthrène	-	1,020	-	-
<i>n</i> -hexatriacontane	-	-	0,400	1,200

TABLE V.6 – Compositions molaires (en %) des 4 fluides de UNGERER et al.

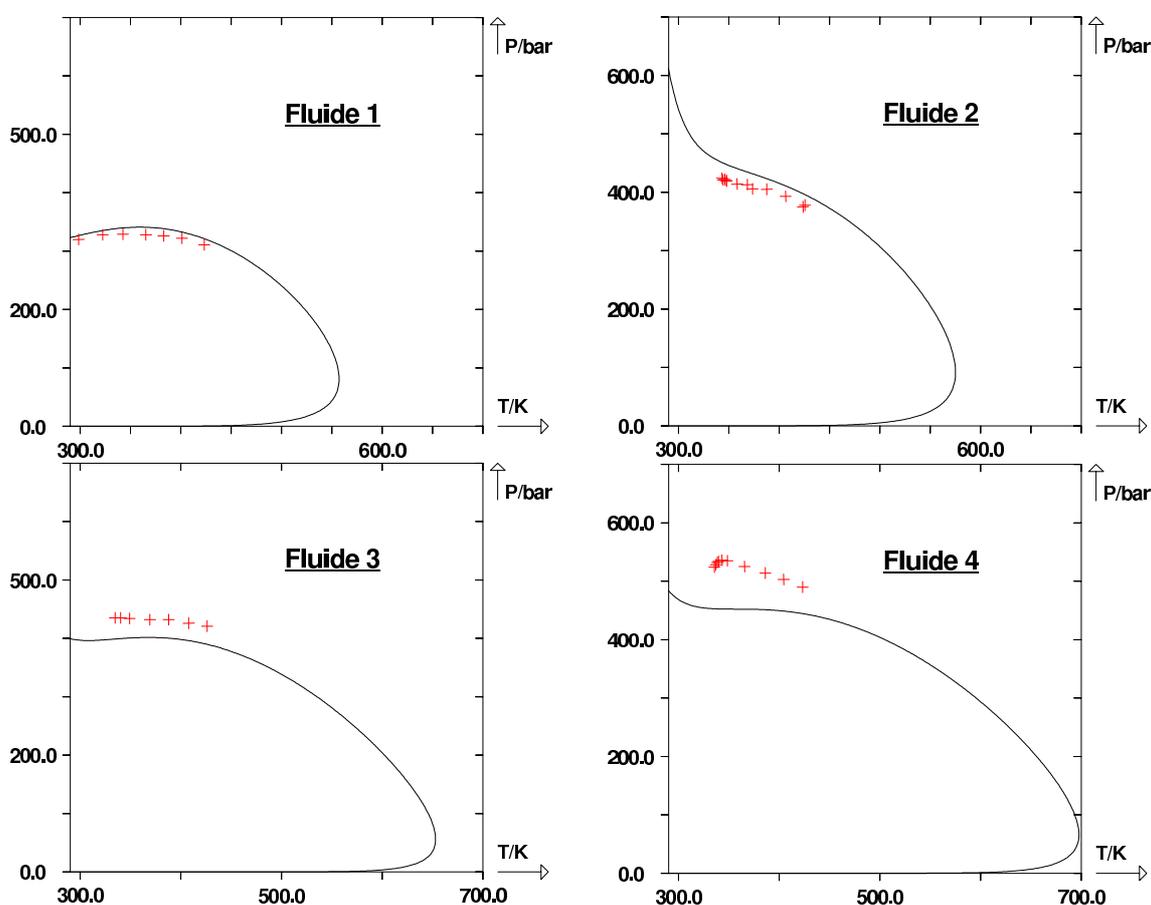


FIGURE V.20 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de UNGERER et al. [24] prédite par le modèle PPR78. (+) points de rosée expérimentaux.

dans le brut de référence (le fluide 1) ont une très grande influence sur le comportement du pétrole, tant sur la forme de l'enveloppe de phases que sur la valeur des pressions de saturation. La représentation de ces systèmes est donc très délicate. PPR78 restitue le comportement de ces fluides avec une déviation moyenne en pression valant 36 bar (soit 7,8 %).

On notera également que les résultats de la prédiction sont extrêmement sensibles aux paramètres T_c , P_c et ω du *n*-triacontane. On peut par exemple montrer [3] qu'en utilisant les valeurs de T_c et ω obtenues par la méthode de contribution de groupes de CONSTANTINO et GANI [9, 10] et en ajustant la pression critique sur des données expérimentales, il est possible de parfaitement

prédire le comportement des 4 fluides de UNGERER et al. Dans notre cas, les valeurs des propriétés physico-chimiques du *n*-triacontane sont issues de la banque DIPPR. En raison de l'incertitude sur la valeur de ces paramètres du corps pur, cet exemple ne permet donc pas vraiment de conclure sur les capacités prédictives de PPR78.

Fluide de AL-SAHHAF et al.

En 1989, AL-SAHHAF et al. ont mesuré 48 pressions de bulle sur le système ternaire $\{CO_2 + \text{cyclohexane} + \text{naphthalène}\}$ [25] à trois températures différentes (348,15 K ; 368,15 K ; 393,15 K). Afin de modéliser leurs systèmes, les auteurs ont décidé d'utiliser l'équation d'état de PENG-ROBINSON et d'ajuster quatre paramètres d'interactions binaires ($2 k_{ij}$ et $2 \ell_{ij}$) sur leurs données. En faisant de la sorte, ils obtiennent une déviation moyenne d'environ 8 %. Avec le modèle PPR78 la déviation moyenne entre points expérimentaux et calculés est de 5 bar (soit 5,8 %). Le modèle prédictif PPR78 permet donc d'obtenir des résultats plus précis qu'un modèle dont les paramètres sont directement ajustés sur les données expérimentales à modéliser. Ces résultats sont illustrés par la figure V.21.

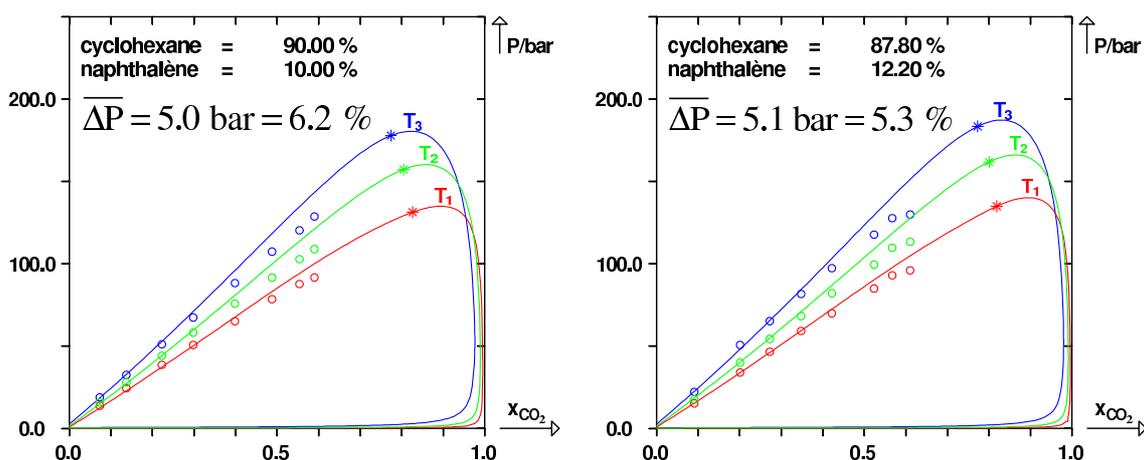


FIGURE V.21 – Courbes de bulle et de rosée du mélange pseudo-binaire $CO_2(1) + [\text{cyclohexane} + \text{naphthalène}](2)$ [25]. Les proportions molaires des hydrocarbures sont renseignées sur chaque sous-figure. Les trois températures étudiées sont : $T_1 = 348,15 \text{ K}$, $T_2 = 368,15 \text{ K}$, $T_3 = 393,15 \text{ K}$. Trait continu : prédit par le modèle PPR78. (○) points de bulle expérimentaux. (*) points critiques calculés.

Fluides de FENGHOUR et al.

En 2001, FENGHOUR et al. [26, 27] mesurent six pressions de bulle sur trois systèmes ternaires et trois systèmes quaternaires constitués d'alcane linéaires possédant entre 1 et 16 atomes de carbones.

Les six systèmes sont représentés sur la figure V.22. PPR78 permet de très bien modéliser leurs comportements. La déviation moyenne en pression entre points expérimentaux et calculés à partir de PPR78 vaut 0,5 bar (soit 1,8 %).

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

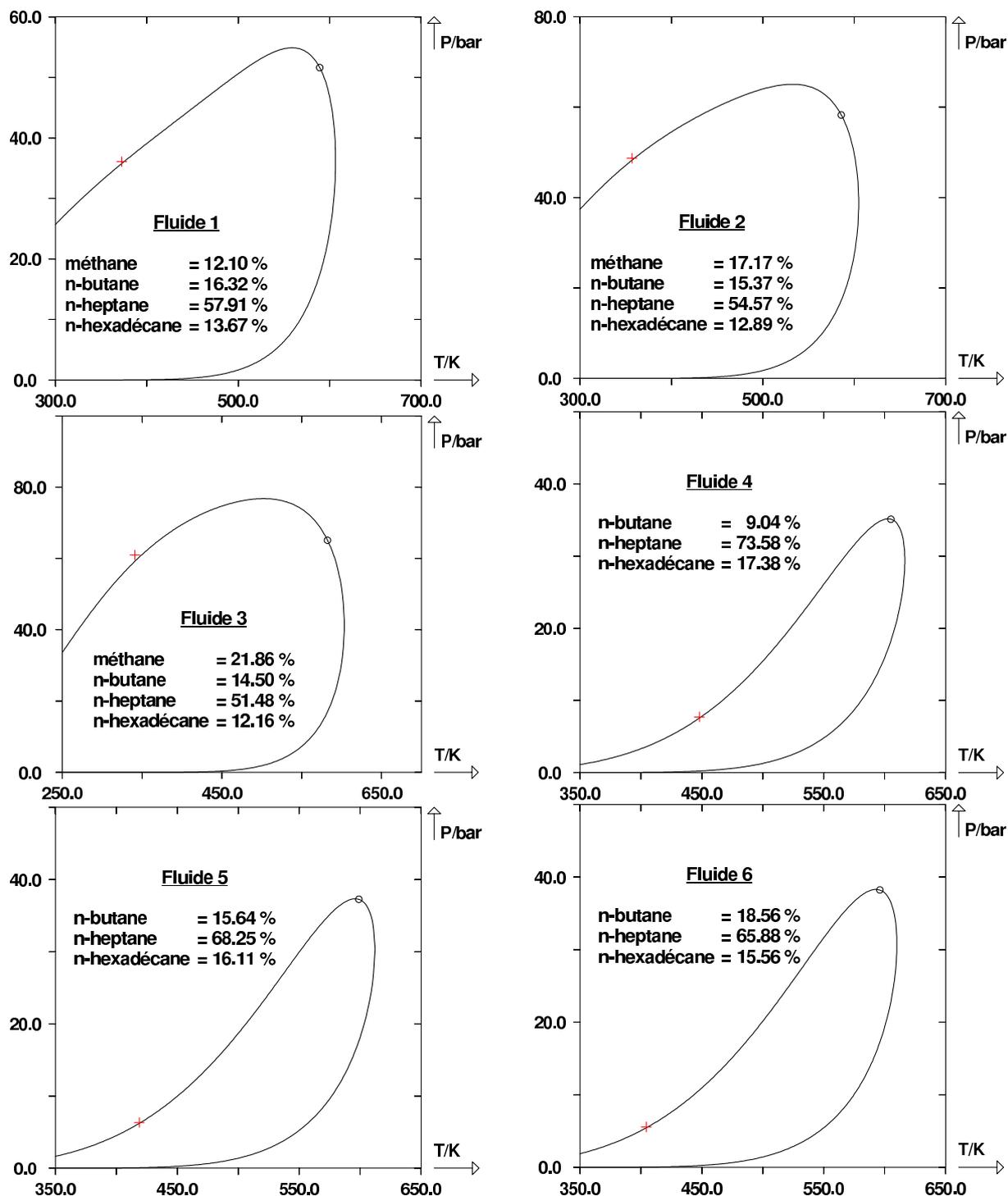


FIGURE V.22 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides de FENGHOUR et al. [26,27] prédites par le modèle PPR78. (+) points de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

Fluides de HAN et al.

En 1990, HAN et al. [28] se sont intéressés à la solubilité du dioxyde de carbone dans des mélanges de *n*-octane et d'isooctane (2,2,4-triméthylpentane) de composition fixée. Pour ce système, 76 pressions de bulle furent mesurées. La déviation moyenne entre les pressions calculées par PPR78 et les pressions expérimentales vaut dans ce cas 1,34 bar, soit 4,47 % (voir figure V.23), ce qui met à nouveau en évidence le très bon pouvoir prédictif de PPR78.

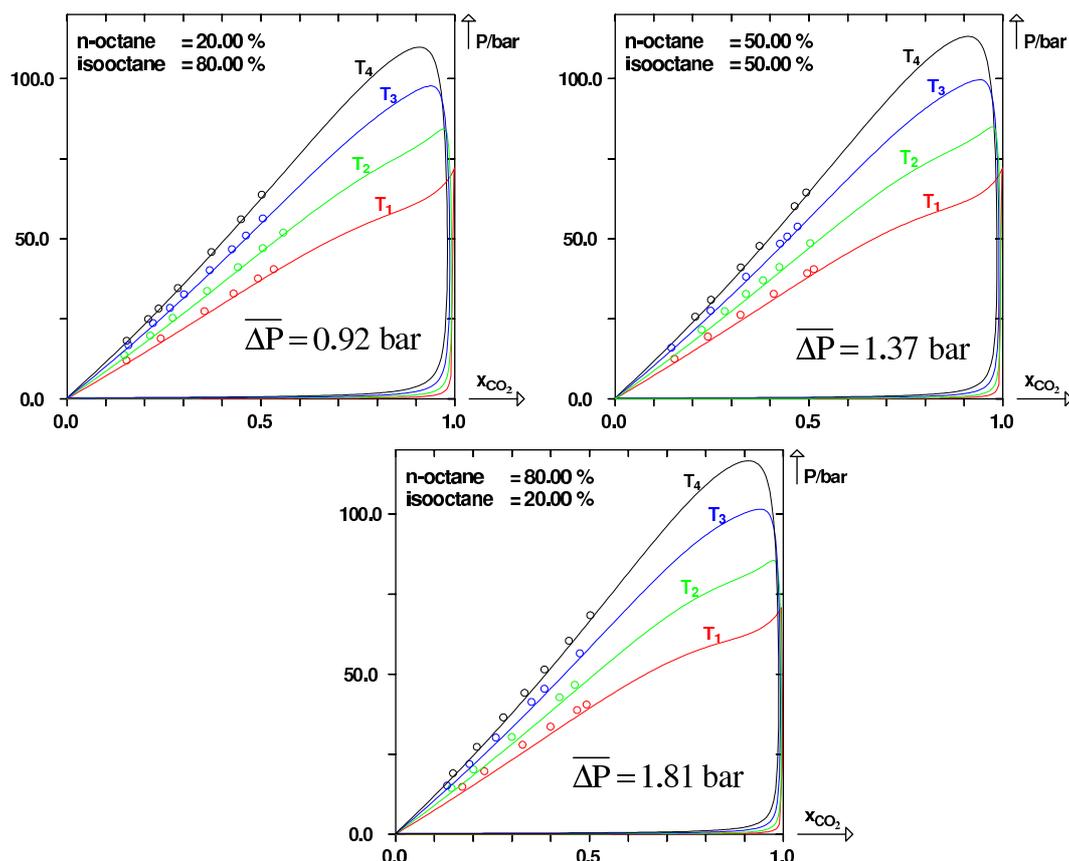


FIGURE V.23 – Courbes de bulle et de rosée du mélange pseudo-binaire $CO_2(1) + [n\text{-octane} + \text{isooctane}](2)$ [28]. Les compositions molaires des alcanes sont renseignées sur chaque sous-figure. Les quatre températures étudiées sont : $T_1 = 303,15\text{ K}$, $T_2 = 318,15\text{ K}$, $T_3 = 333,15\text{ K}$, $T_4 = 346,35\text{ K}$. Trait continu : prédit par le modèle PPR78. (○) points de bulle expérimentaux.

Fluides de JENNINGS et SCHUCKER

En 1996, JENNINGS et SCHUCKER [29] ont mesuré 25 points de bulle et un point de rosée sur des mélanges ternaires $\{CO_2 + n\text{-nonane} + \text{cumène}\}^3$. Les résultats correspondant à la modélisation de ces systèmes sont montrés sur la figure V.24. La précision du modèle PPR78 est dans ce cas très proche de l'incertitude expérimentale. En effet, la déviation moyenne en pression est à peine de 1,6 bar soit 1,6 %.

3. isopropylbenzène

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE
 MODÈLE PPR78

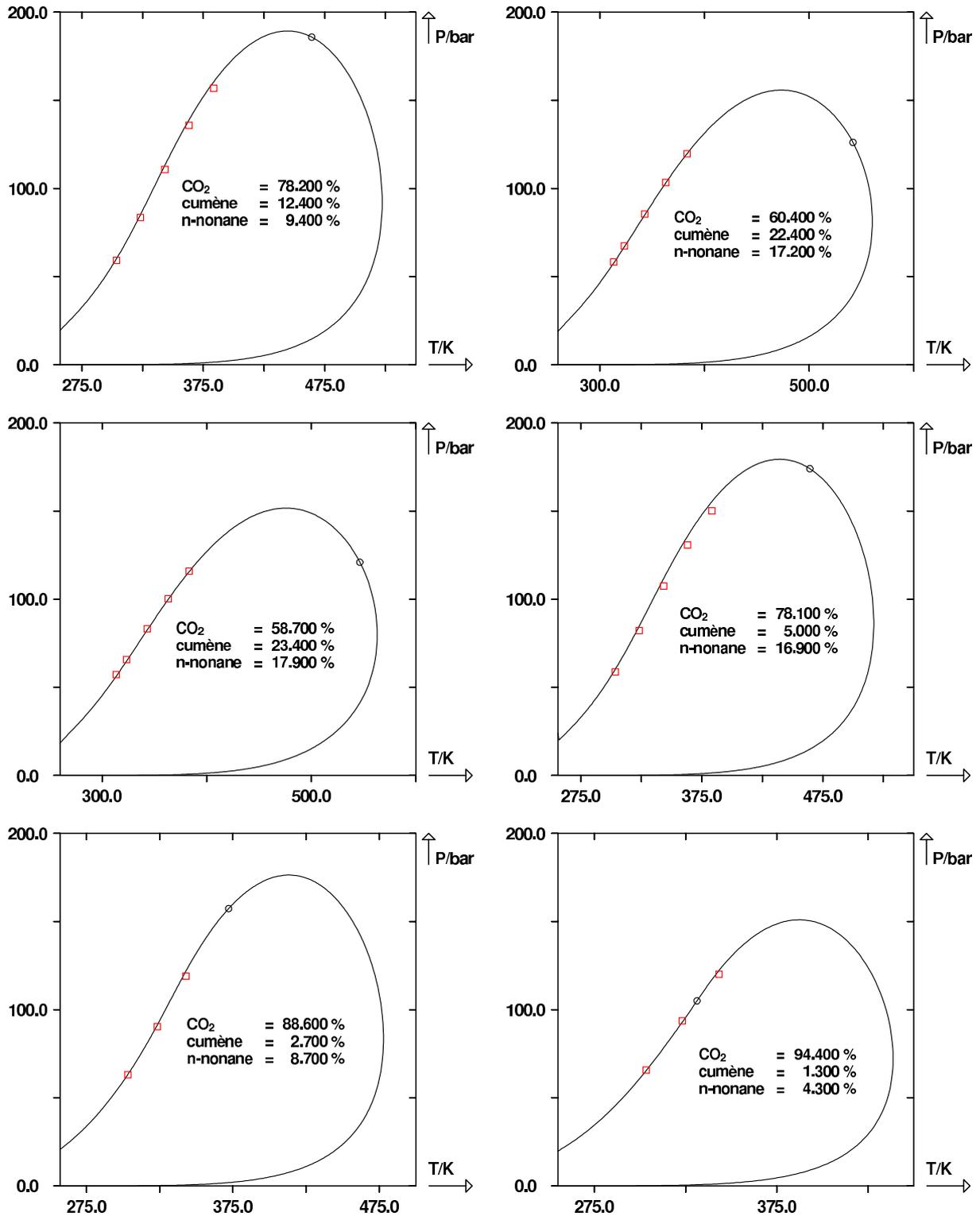


FIGURE V.24 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des mélanges de JENNINGS et al. [29] prédites par le modèle PPR78. (□) points de de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

Fluides de QIU et al.

En 2006, QIU et al. [30] ont mesuré 25 températures et pressions critiques de systèmes multi-constituants contenant du CO_2 et des n -alcanes (de $n-C_4$ à $n-C_7$). Ces expériences s'apparentent à du gonflement (*swelling*⁴) : des quantités croissantes de CO_2 sont ajoutées à un mélange quaternaire de composition constante. A chaque addition de CO_2 , les propriétés critiques du mélange ainsi défini sont mesurées. Comme la proportion des n -alcanes dans le mélange d'alcanes ne varie pas, ce mélange peut être traité en pseudo-binaire. La figure V.25 représente les lieux des points critiques expérimentaux des pseudo-binaires ainsi que ceux prédits par le modèle PPR78. Les températures critiques sont estimées avec une précision moyenne de 2,6 %. Les pressions quant à elles sont estimées avec une précision moyenne de 6,6 %. Il est donc clair que l'utilisation d'un k_{ij} dépendant de la température permet de très bien prédire les lieux des points critiques de mélanges complexes.

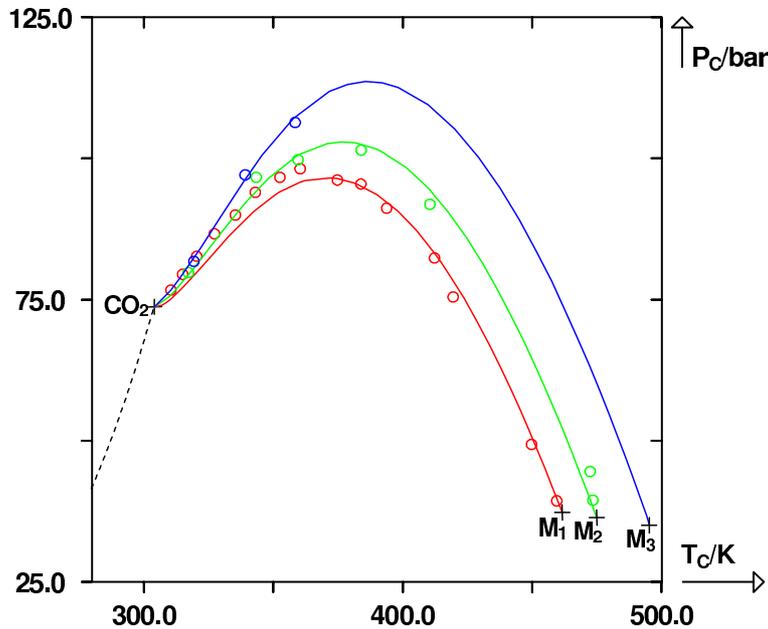


FIGURE V.25 – Lieux des points critiques de trois systèmes contenant du CO_2 et un mélange quaternaire paraffinique traités comme des pseudo-binaires. Composition molaire des mélanges de n -alcanes : M_1 : constituants $n-C_4$, $n-C_5$, $n-C_6$ et $n-C_7$ de compositions respectives 48,9 %, 34,9 %, 12,9 %, 3,3 % ; M_2 : constituants $n-C_4$, $n-C_5$, $n-C_6$ et $n-C_7$ de compositions respectives 35,0 %, 40,0 %, 15,0 %, 10,0 % ; M_3 : constituants $n-C_4$, $n-C_5$, $n-C_6$ et $n-C_7$ de compositions respectives 25,0 %, 25,0 %, 25,0 %, 25,0 %. Trait continu : prédiction par le modèle PPR78. Ligne pointillée : courbe de vaporisation du CO_2 . (○) points critiques expérimentaux [30]. (+) point critique du CO_2 pur et de chaque mélange quaternaire d'alcanes (M_1 , M_2 , M_3).

Fluides de SHARIATI et al.

En 1998, SHARIATI et al. [31] ont mesuré 102 pressions de bulle sur six mélanges synthétiques C_{6+} en présence de CO_2 (à hauteur d'environ 25 % en moles). Le mélange C_{6+} peut contenir des paraffines, des naphthènes et des aromatiques. Là encore, la précision du modèle PPR78 est très satisfaisante puisque la pression est prédite en moyenne à 1,51 bar près (soit 4,03 %). Les

4. Pour être tout à fait exact, les expériences de *swelling* servent à mesurer des pressions de bulle et de rosée. Dans le cas de ces expériences, on ne mesure que des points critiques. On pourrait donc parler de *swelling critique*.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

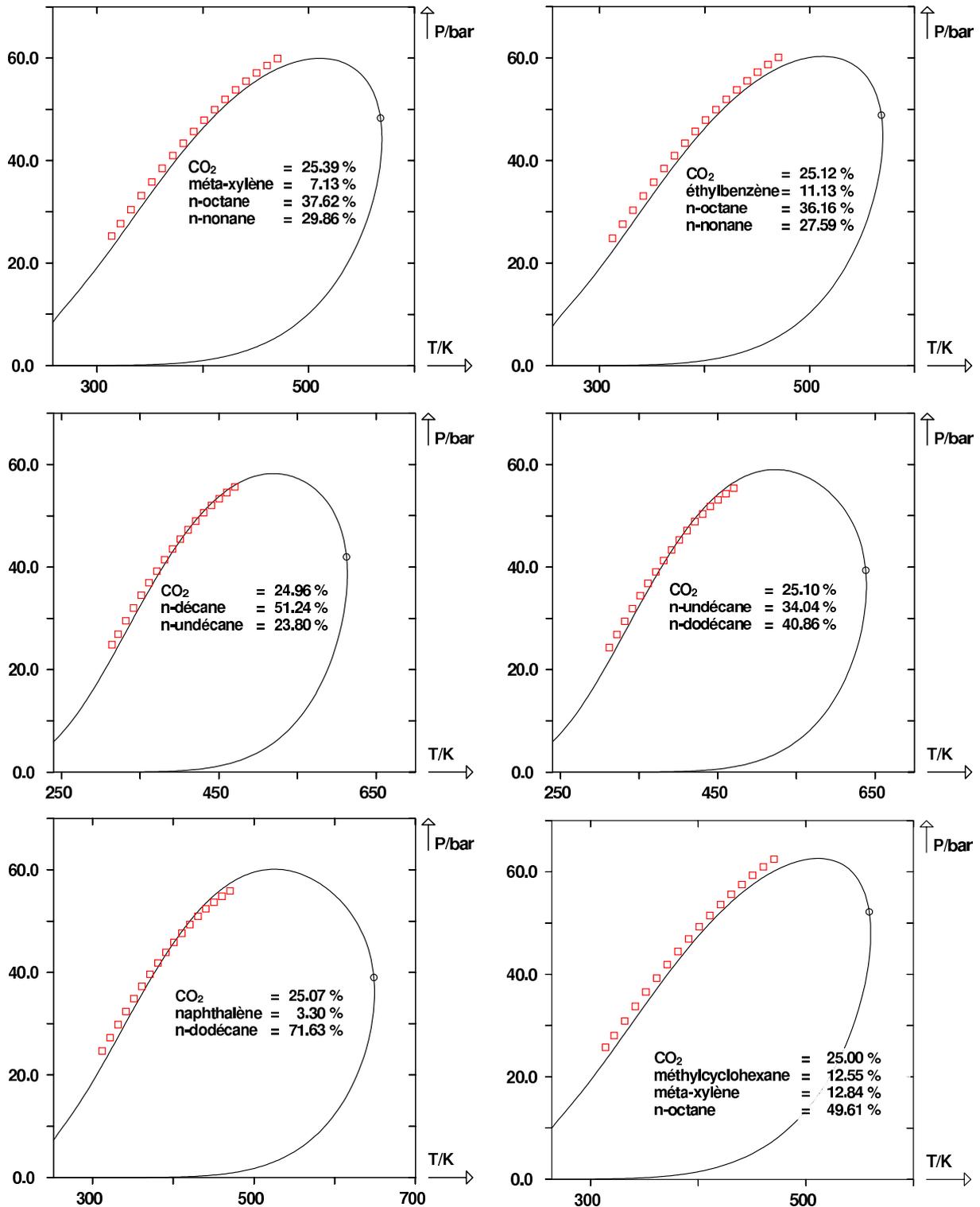


FIGURE V.26 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des mélanges C_{6+}/CO_2 de SHARIATI et al. [31] prédites par le modèle PPR78. (\square) points de bulle expérimentaux. (\circ) points critiques calculés.

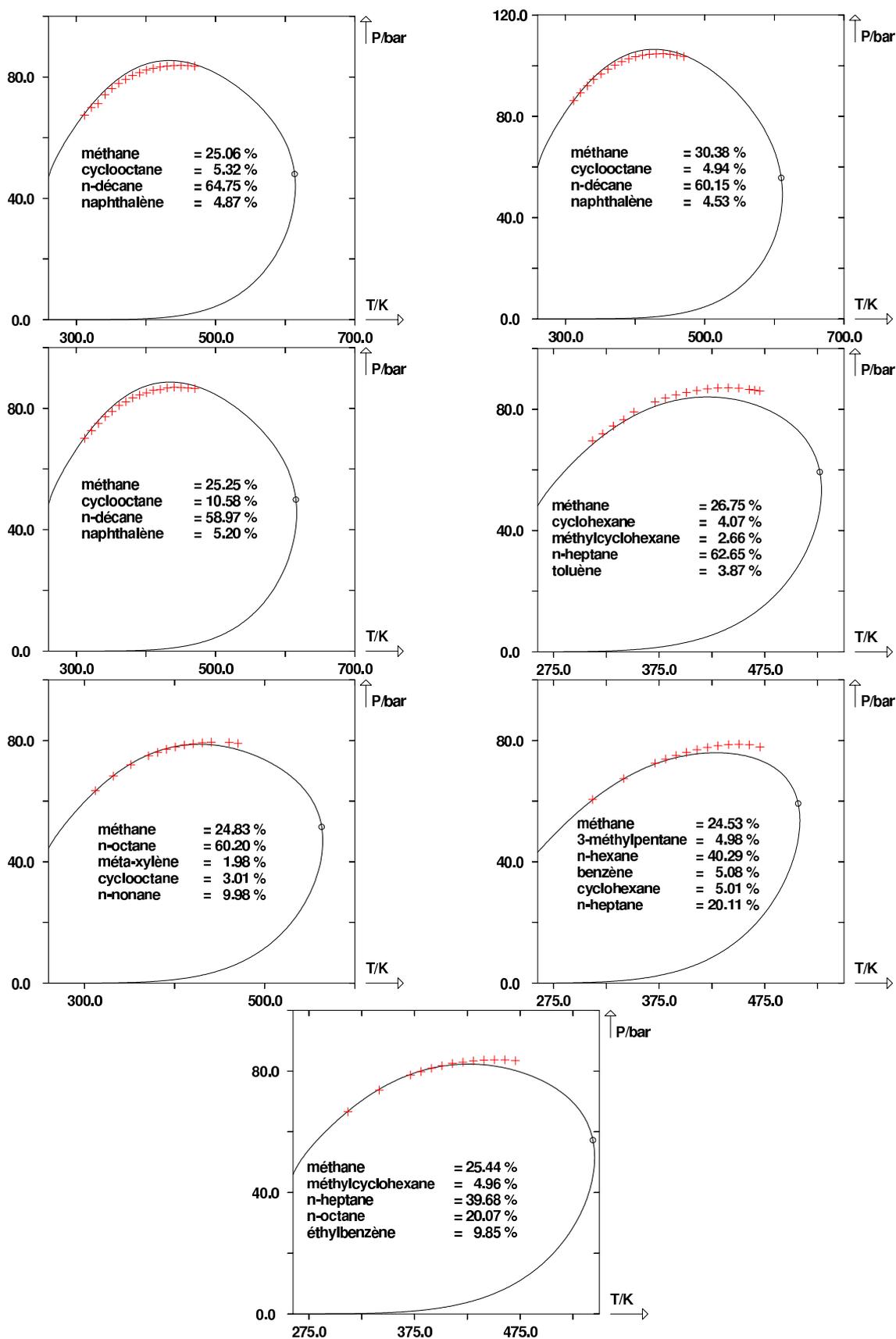


FIGURE V.27 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des mélanges C_{6+}/CH_4 de SHARIATI et al. [32] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

résultats sont présentés sur la figure V.26.

La même année, SHARIATI et al. [32] ont mesuré 107 pressions de bulle sur sept mélanges synthétiques C_{6+} en présence de méthane (entre 25 et 30 % en moles). Ces mélanges C_{6+} contiennent des paraffines, des naphthènes et des aromatiques. Ces pressions sont bien prédites par PPR78 qui en moyenne les restitue à 1,5 bar soit 1,8 % (voir figure V.27).

Fluides de CRAMER et SWIFT

CRAMER et SWIFT [33] ont mesuré en 1985 à la température 344 K, les pressions de bulle de 22 mélanges multiconstituants (de 2 à 5 constituants) contenant entre 58 et 78,2 % en moles de CO_2 . Les autres constituants du mélange sont le n -butane, le n -décane, le n -butylcyclohexane et le n -butylbenzène. La composition des 22 fluides de CRAMER et SWIFT est donnée dans le tableau V.7 ci-après.

n° du fluide	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	n° du fluide	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	0,670	-	0,330	-	-	12	0,752	0,208	-	0,040	-
2	0,674	0,068	0,258	-	-	13	0,637	-	-	0,363	-
3	0,681	0,138	0,180	-	-	14	0,614	-	-	-	0,386
4	0,712	0,200	0,088	-	-	15	0,633	0,108	-	-	0,259
5	0,754	0,206	0,040	-	-	16	0,667	0,178	-	-	0,156
6	0,753	0,207	0,040	-	-	17	0,713	0,200	-	-	0,087
7	0,580	-	-	0,420	-	18	0,782	0,192	-	-	0,025
8	0,597	0,090	-	0,313	-	19	0,786	0,188	-	-	0,026
9	0,646	0,186	-	0,169	-	20	0,671	-	-	-	0,329
10	0,702	0,219	-	0,079	-	21	0,634	0,184	-	-	0,183
11	0,755	0,206	-	0,039	-	22	0,754	0,205	0,0207	0,0162	0,0041

TABLE V.7 – Composition molaire des 22 fluides de CRAMER et SWIFT. Indices : 1 = CO_2 , 2 = n -butane, 3 = n -décane, 4 = n -butylcyclohexane, 5 = n -butylbenzène.

Les résultats graphiques de la modélisation par PPR78 des 22 fluides de CRAMER et SWIFT sont présentés sur les figures V.28, V.29 et V.30.

Finalement, le modèle PPR78 prédit précisément ces points de bulle avec une déviation moyenne en pression de 2,9 bar (i.e. 3,0 %) ce qui est très encourageant.

Fluide de TUREK et al.

En 1984, TUREK et al. [34] ont effectué des expériences de gonflement à deux températures différentes sur un brut constitué de dix alcanes linéaires allant du méthane au tétradécane. Le gaz d'injection utilisé est le dioxyde de carbone. 22 pressions de saturation ont été mesurées. La figure V.31 montre que ces pressions sont bien restituées par le modèle PPR78. Sur les volets (a) et (b) de cette figure, on représente les courbes de bulle et de rosée isothermes expérimentales et calculées pour les deux températures étudiées. On a considéré pour cela le mélange comme un pseudo-binaire $CO_2(1)$ /brut(2). Sur le volet (c), on a représenté l'enveloppe de phases du brut pur (i.e. sans présence de gaz d'injection) et les deux points de bulle expérimentaux. Sur l'ensemble des 22 points expérimentaux la déviation en pression est de 2,8 bar (soit 2,3 % en relatif) ce qui témoigne de la très bonne précision obtenue à partir du modèle. Nous travaillons en effet sur des systèmes complexes (bruts synthétiques) et de manière totalement prédictive.

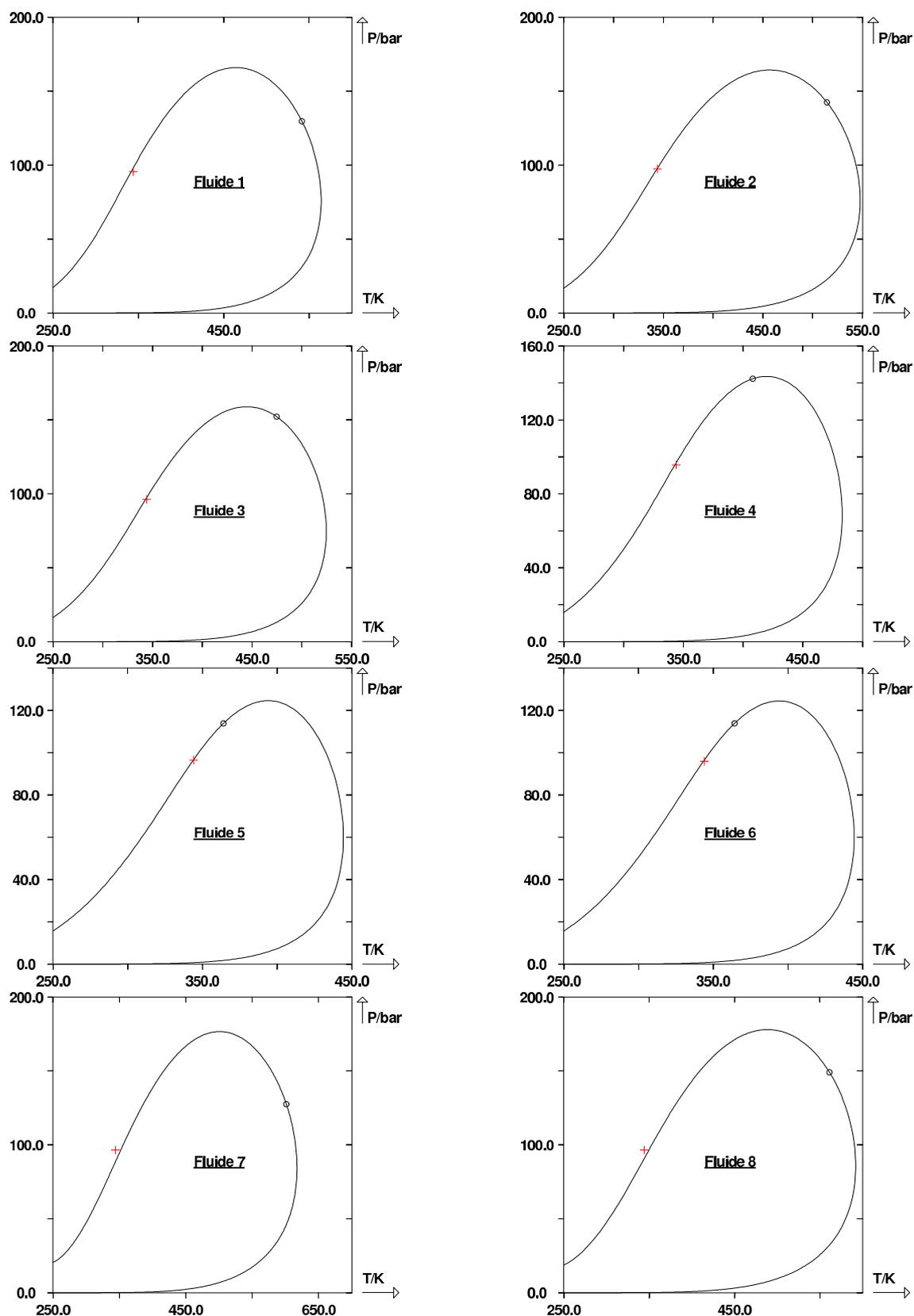


FIGURE V.28 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 1 à 8 de CRAMER et SWIFT [33] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

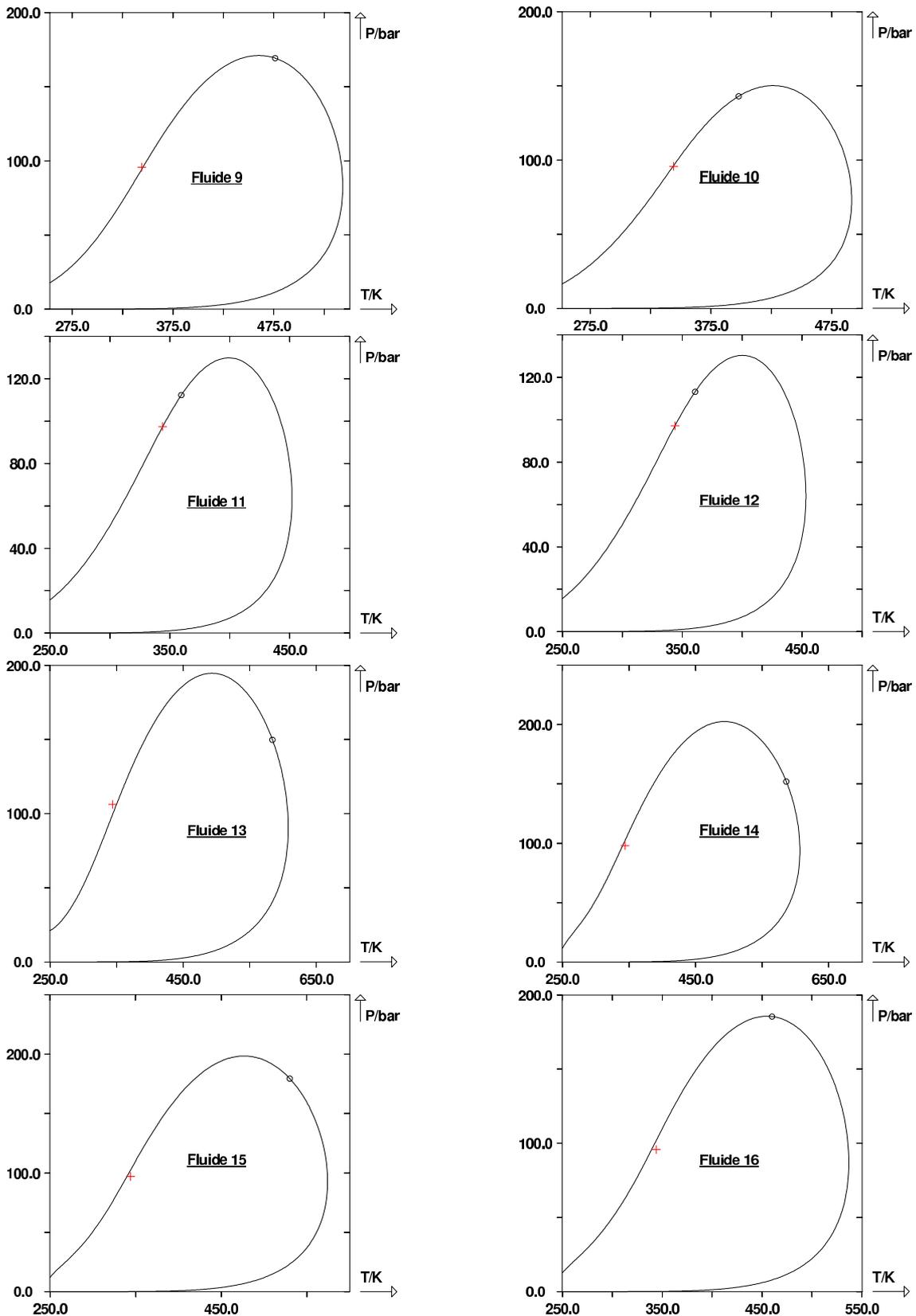


FIGURE V.29 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 9 à 16 de CRAMER et SWIFT [33] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

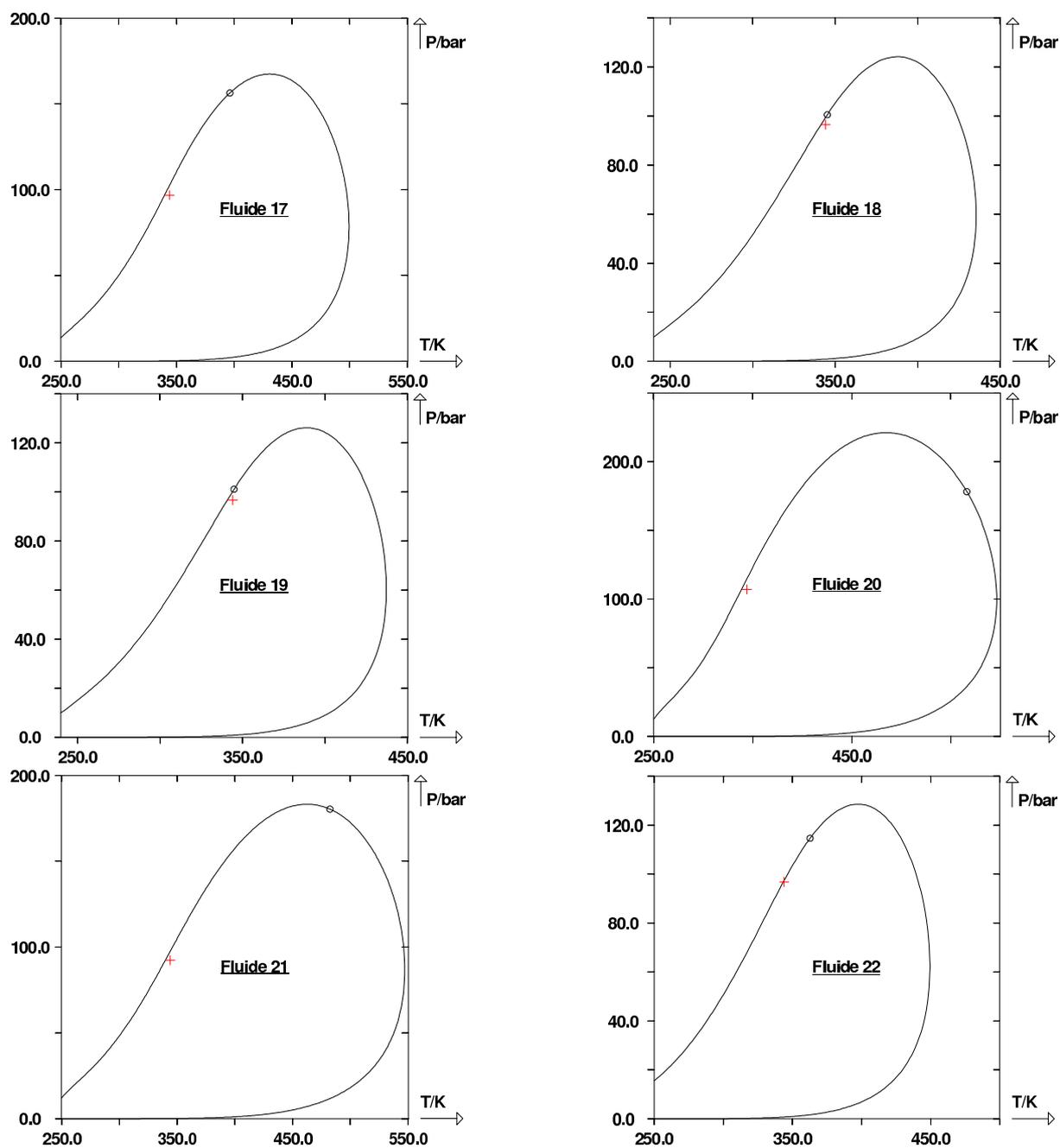


FIGURE V.30 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 17 à 22 de CRAMER et SWIFT [33] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) points critiques calculés.

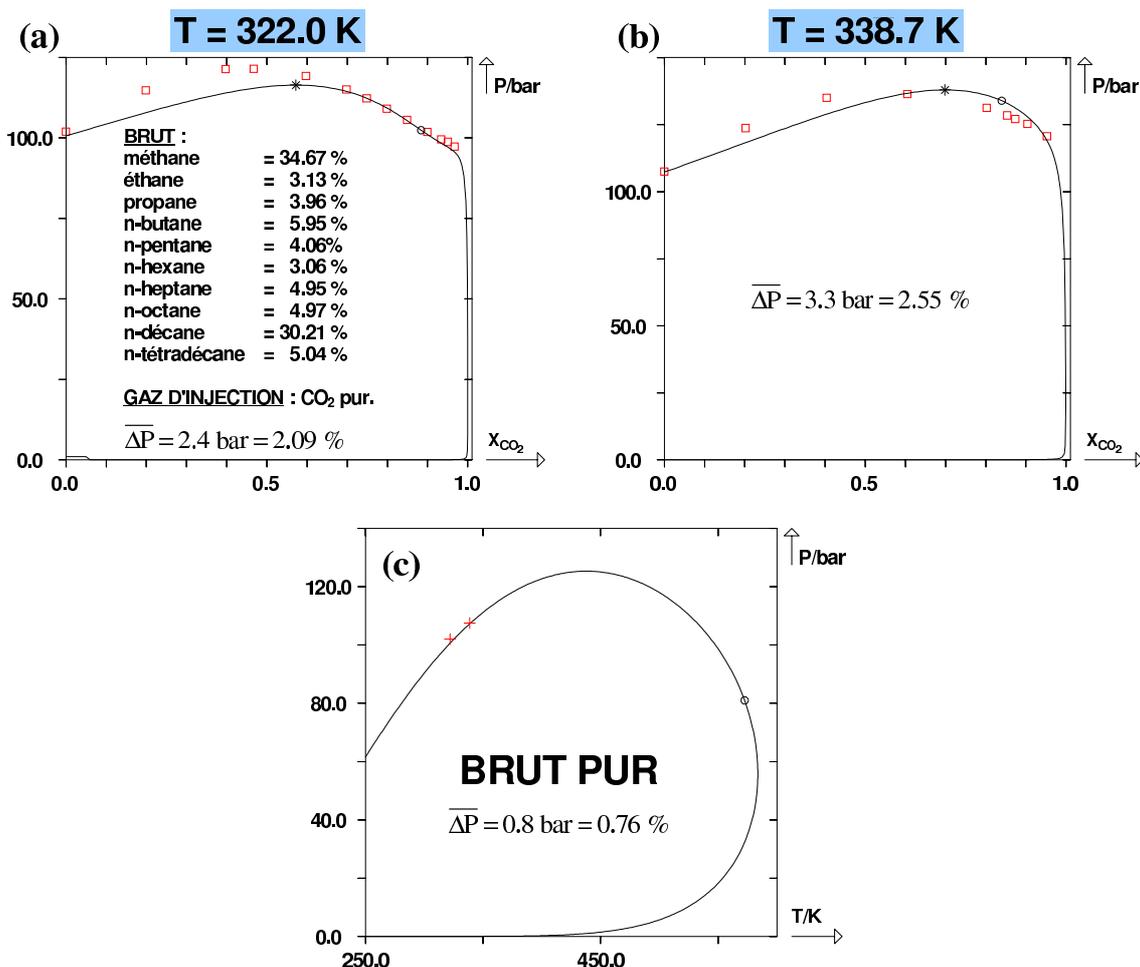


FIGURE V.31 – Mélanges de TUREK et al. [34] modélisés par PPR78. (□) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) point critique calculé. (*) FCMP calculée. (a) et (b) Courbes de gonflement isothermes du brut [tel que défini sur la sous-figure (a)] par le CO_2 à $T = 322,0 K$ et $T = 338,7 K$. (c) enveloppes de phases (P, T) du brut sans gaz d'injection.

Les 32 fluides de PENG et ROBINSON

En 1977, un an après avoir publié la première version de leur équation d'état, PENG et ROBINSON, ont proposé [35] une méthode de calcul efficace des points critiques des systèmes multiconstituants s'inspirant des travaux de W. GIBBS. Afin d'illustrer cette méthode, ils ont calculé à partir de leur propre équation d'état, les points critiques de 32 fluides différents dont les coordonnées critiques étaient expérimentalement connues. Les compositions molaires de ces fluides sont données dans le tableau V.8.

Les figures V.32 à V.35 représentent les points critiques expérimentaux et calculés sur les enveloppes de phases des 32 fluides.

Dans tous les cas, les points critiques sont bien voire très bien prédits par PPR78. Sur l'ensemble des données critiques, les déviations en température et en pression entre le modèle et les points expérimentaux valent :

$$\begin{cases} \overline{\Delta T_c} = 3,0 K = 0,91 \% \\ \overline{\Delta P_c} = 1,8 bar = 2,2 \% \end{cases}$$

Contrairement à certaines idées reçues, nous démontrons donc qu'en utilisant un k_{ij} fonction de

Fluide n°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}
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	0,4150	-	0,5420	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0430	-	-
8	0,3600	-	0,5450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0950	-	-
9	0,4530	-	0,5005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0465	-	-
10	0,4115	-	0,5030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0855	-	-
11	-	0,3414	0,3421	-	-	-	0,3165	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	0,3276	-	0,3398	-	0,3326	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	0,6449	-	0,2359	0,1192	-	-	-	-	-	-	-
14	0,0700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6160	0,3140
15	-	0,6168	-	-	0,1376	-	0,0726	-	0,1730	-	-	-	-	-	-
16	-	0,2542	0,2547	-	0,2554	-	0,2357	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	0,4858	-	0,3316	-	0,1213	0,0613	-	-	-	-	-	-	-
18	0,4345	0,0835	0,4330	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0490	-	-
19	0,9100	0,0560	0,0012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0330	-	-
20	0,9590	0,0260	0,0001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0150	-	-
21	0,9500	0,0260	0,0078	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0160	-	-
22	0,9450	0,0260	0,0081	-	0,0052	-	-	-	-	-	-	-	0,0160	-	-
23	-	-	-	-	-	-	0,2465	0,2176	0,1925	0,1779	0,1656	-	-	-	-
24	0,6626	0,1093	0,1057	-	-	-	0,0616	0,0608	-	-	-	-	-	-	-
25	0,7057	0,0669	0,0413	-	0,0508	-	0,1353	-	-	-	-	-	-	-	-
26	0,2019	0,2029	0,2033	-	0,2038	-	0,1881	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	0,3977	0,2926	-	0,1997	-	0,0713	0,0369	-	-	-	-	-	-	-
28	0,1015	0,3573	0,2629	-	0,1794	-	0,0657	0,0332	-	-	-	-	-	-	-
29	0,3160	0,3880	0,2230	-	0,0430	-	0,0080	-	-	-	-	-	0,0220	-	-
30	0,9430	0,0270	0,0074	-	0,0049	-	0,0010	0,0027	-	-	-	-	0,0140	-	-
31	-	-	-	-	-	0,1989	0,1963	0,1483	0,1344	0,1213	0,1137	0,1142	-	-	-
32	0,6870	0,0333	0,0144	0,0030	0,0040	0,0016	0,0010	0,0011	0,0006	0,0008	-	-	0,2441	0,0091	-

TABLE V.8 – Compositions molaires des 32 fluides de PENG et ROBINSON. Indices : 1 = méthane, 2 = éthane, 3 = propane, 4 = isobutane, 5 = *n*-butane, 6 = 2-méthylbutane, 7 = *n*-pentane, 8 = *n*-hexane, 9 = *n*-heptane, 10 = *n*-octane, 11 = *n*-nonane, 12 = *n*-décane, 13 = N_2 , 14 = CO_2 , 15 = H_2S .

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

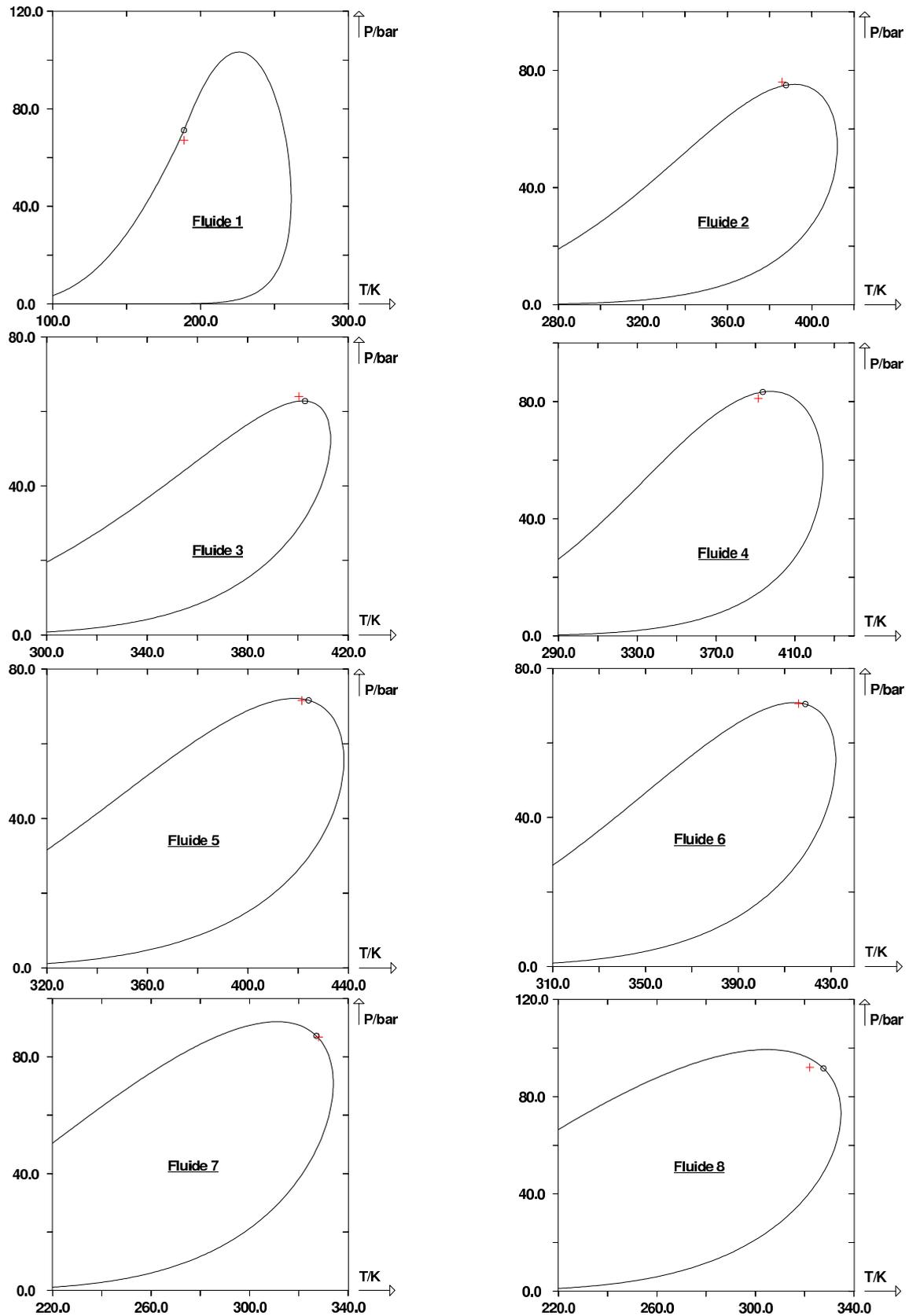


FIGURE V.32 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 1 à 8 de PENG-ROBINSON [35] prédites par le modèle PPR78. (+) points critiques expérimentaux. (O) points critiques calculés.

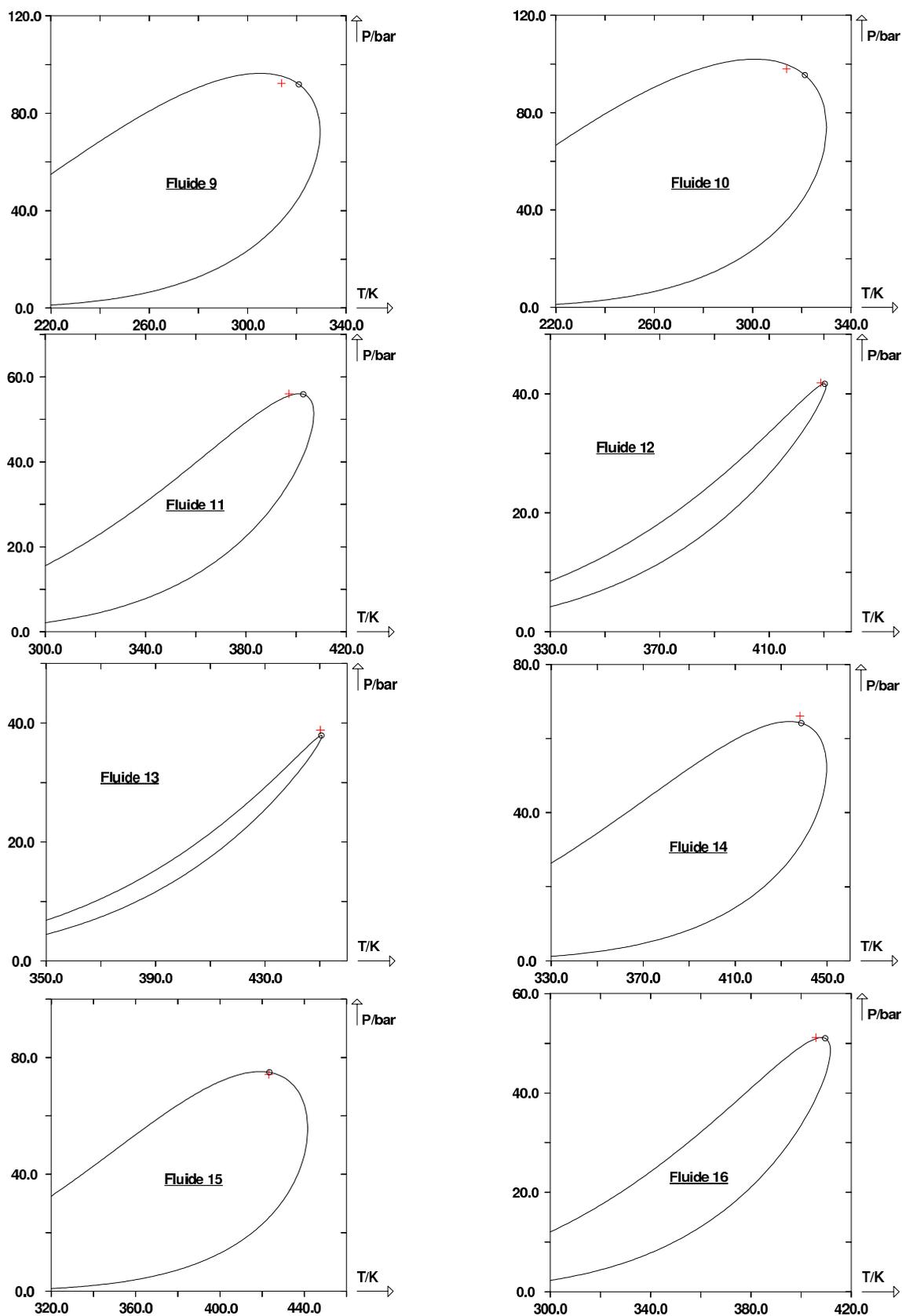


FIGURE V.33 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 9 à 16 de PENG-ROBINSON [35] prédites par le modèle PPR78. (+) points critiques expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

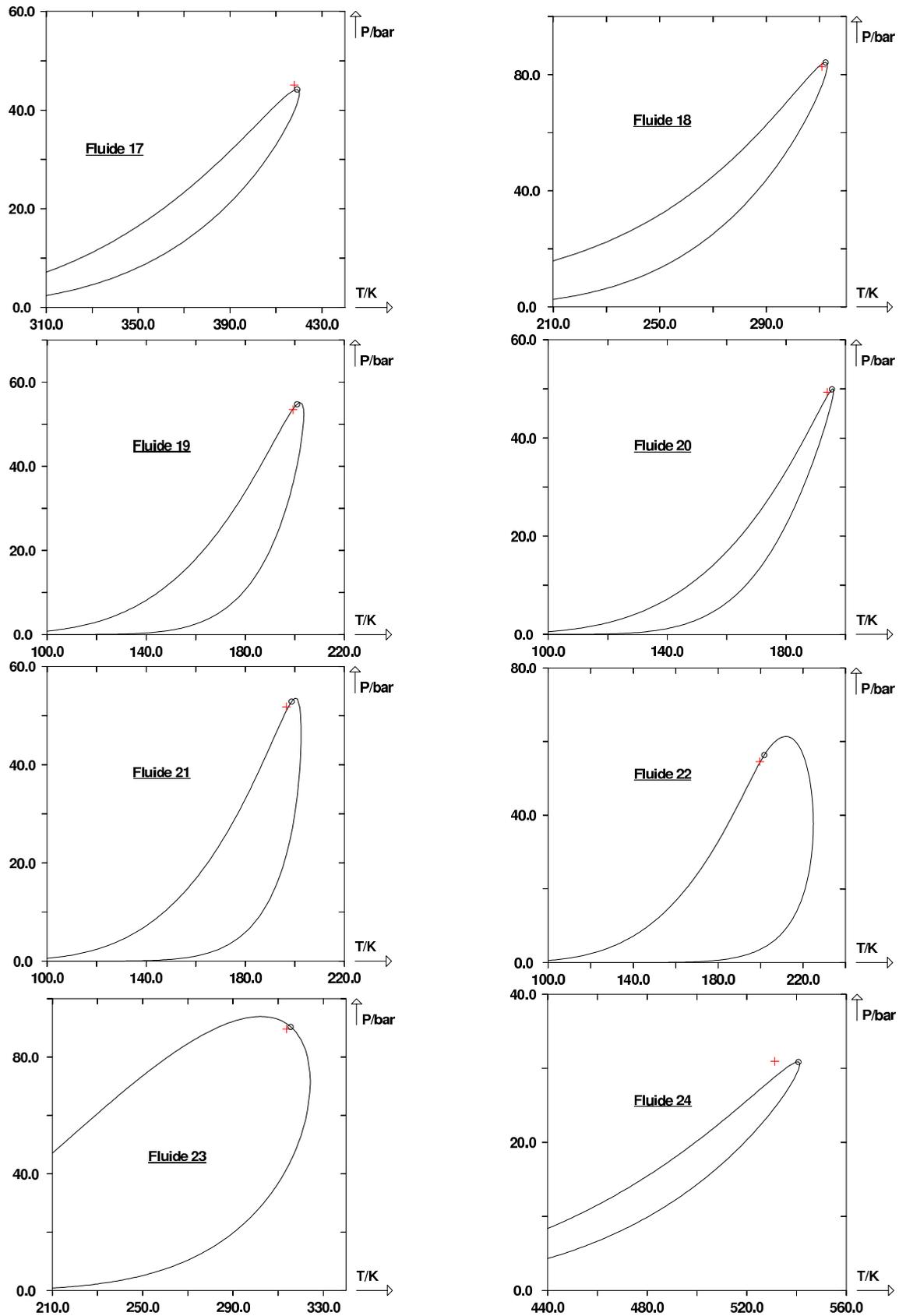


FIGURE V.34 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 17 à 24 de PENG-ROBINSON [35] prédites par le modèle PPR78. (+) points critiques expérimentaux. (○) points critiques calculés.

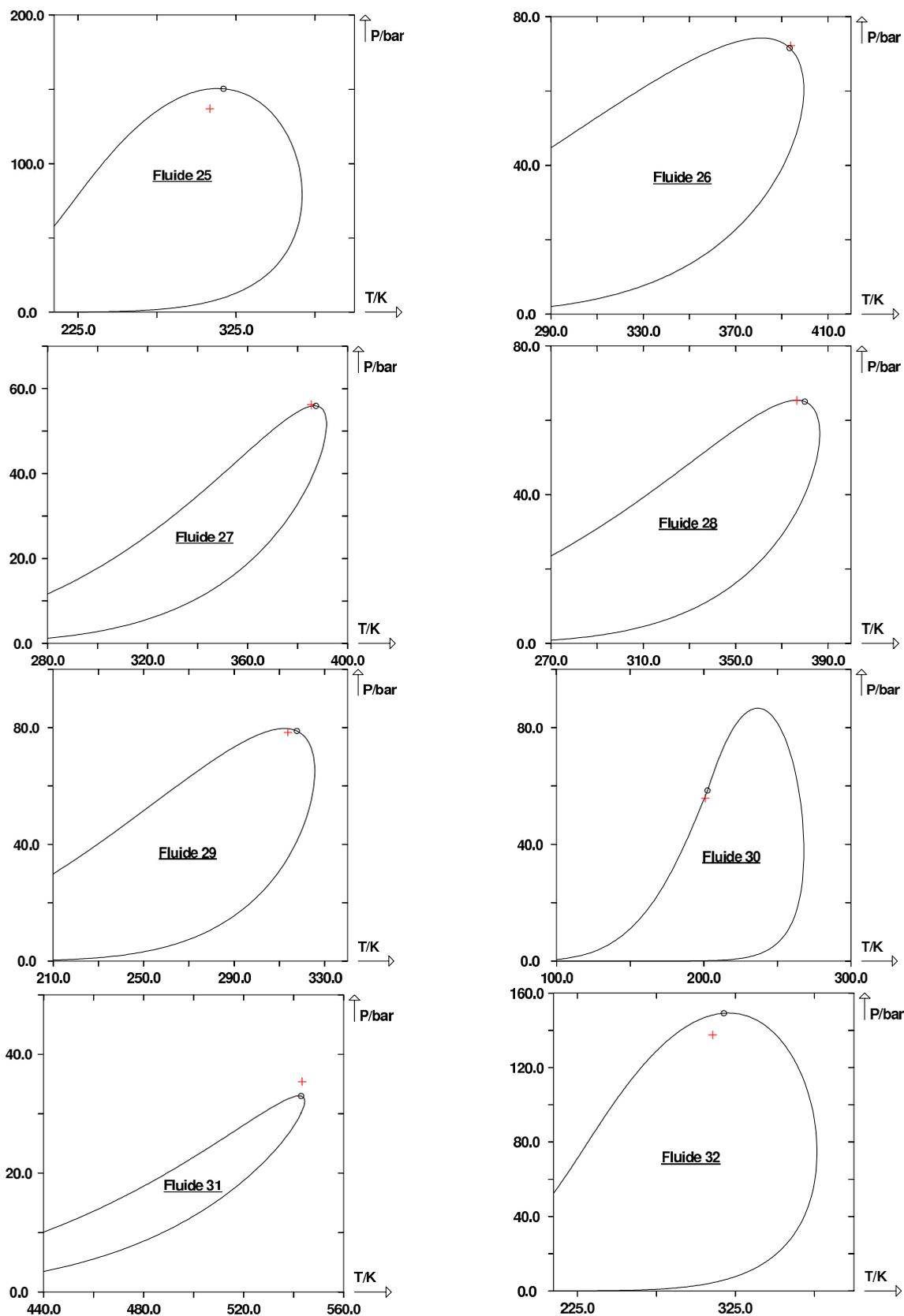


FIGURE V.35 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 25 à 32 de PENG-ROBINSON [35] prédites par le modèle PPR78. (+) points critiques expérimentaux. (O) points critiques calculés.

la température, les équations d'état cubiques sont capable de prédire de façon très précise les points critiques de mélanges complexes.

Fluides de DANESH et al.

En 1991, DANESH et al. [36] ont mesuré 4 pressions de bulle à $T = 373,15\text{ K}$ sur quatre bruts synthétiques différents formés de 25 constituants. La composition de ces fluides est donnée dans le tableau V.9.

Par ailleurs, une expérience de gonflement (swelling) a été réalisée sur le fluide 1 en lui injectant à $373,15\text{ K}$ des quantités croissantes de gaz G dont la composition est également définie dans le tableau V.9. Concernant la prédiction par PPR78 des quatre pressions de bulle des fluides synthétiques, l'erreur moyenne en pression est de $9,9\text{ bar}$ (soit $4,2\%$). Les résultats sont montrés sur la figure V.36.

Concernant l'expérience de swelling, les pressions de saturation sont prédites en moyenne à $6,9\text{ bar}$ (soit $3,0\%$). Les résultats sont montrés sur la figure V.37.

Constituants	Fluide 1	Fluide 2	Fluide 3	Fluide 4	Gaz d'injection G
méthane	46,8	36,14	74,17	73,51	69,82
éthane	8,77	12,17	5,32	5,35	13,09
propane	7,44	8,05	4,67	4,71	11,10
<i>n</i> -butane	4,01	5,81	2,58	2,62	5,99
<i>n</i> -pentane	2,56	4,79	0,97	1,00	-
<i>n</i> -hexane	1,77	3,81	0,69	0,71	-
méthylcyclopentane	2,25	1,43	0,88	0,91	-
cyclohexane	2,20	1,45	0,86	0,89	-
<i>n</i> -heptane	0,46	0,36	0,18	0,19	-
méthylcyclohexane	2,36	2,49	0,94	0,98	-
toluène	0,72	0,76	0,28	0,30	-
<i>n</i> -octane	1,02	1,08	0,41	0,24	-
ortho-xylène	1,79	-	0,72	0,75	-
<i>n</i> -nonane	1,66	3,16	0,66	0,70	-
<i>n</i> -décane	2,73	2,29	1,11	1,17	-
<i>n</i> -undécane	2,37	1,91	0,96	1,02	-
<i>n</i> -dodécane	2,04	1,74	0,83	0,89	-
<i>n</i> -tridécane	1,77	1,47	0,73	0,78	-
<i>n</i> -tétradécane	1,53	1,32	0,63	0,68	-
<i>n</i> -pentadécane	1,34	1,22	0,56	0,60	-
<i>n</i> -hexadécane	1,15	0,95	0,48	0,52	-
<i>n</i> -heptadécane	0,99	0,85	0,42	0,45	-
<i>n</i> -octadécane	0,87	0,67	0,36	0,39	-
<i>n</i> -nonadécane	0,75	0,57	0,32	0,34	-
<i>n</i> -eicosane	0,65	0,48	0,27	0,30	-
<i>n</i> -tétracosane	-	5,03	-	-	-

TABLE V.9 – Compositions molaires (en %) des 4 fluides de DANESH et al. et du gaz d'injection G utilisé pour l'expérience de swelling sur le fluide 1.

Nous pouvons donc constater une fois de plus, un pouvoir prédictif très satisfaisant de notre

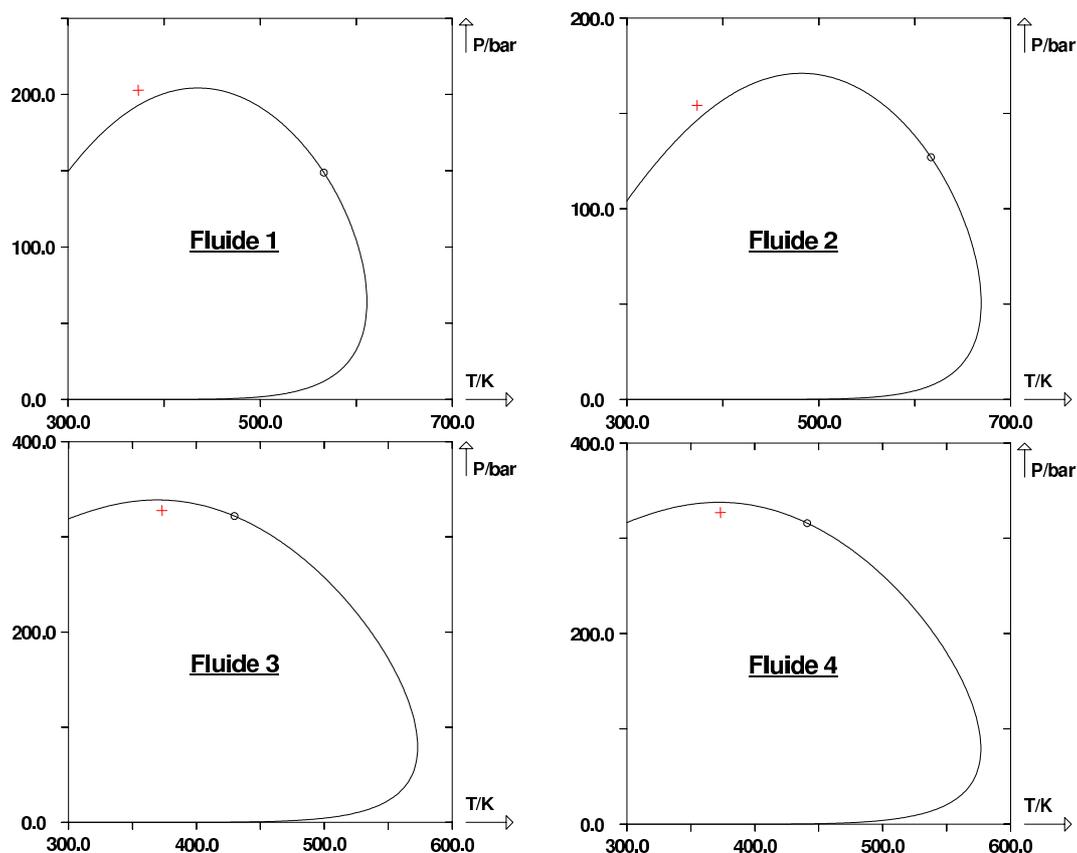


FIGURE V.36 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides de DANESH et al. [36] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (○) points critiques calculés.

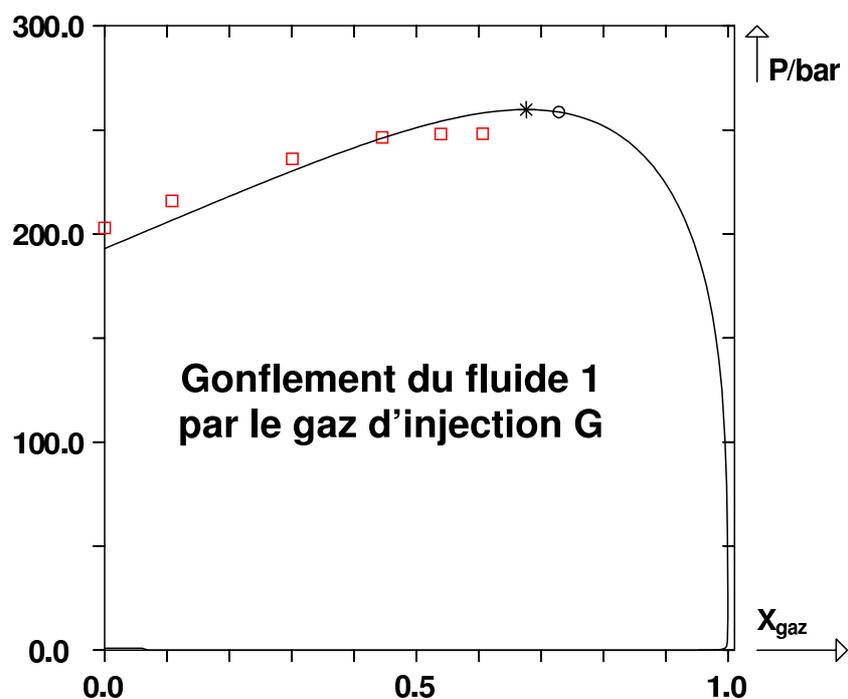


FIGURE V.37 – Courbe de gonflement à $T = 373,15 \text{ K}$ du fluide 1 de DANESH et al. [36] par le gaz d'injection G , modélisée par PPR78. (□) points de bulle expérimentaux. (○) point critique calculé. (*) FCMP calculée.

modèle.

Fluides de DARIDON et al.

En 1996, DARIDON et al. [37] étudient des bruts composés de méthane, de *n*-décane et d'alcane lourds contenant entre 18 et 30 atomes de carbones. Ils mesurent ainsi 54 pressions de bulle sur quatre mélanges différents (repérés par les lettres A, B, C et D par la suite). La composition molaire de ces mélanges est fournie dans le tableau V.10 ci-après.

Constituants	Mélange A	Mélange B	Mélange C	Mélange D
Méthane	43,70	43,80	43,60	44,00
<i>n</i> -C ₁₀	46,10	45,90	46,15	45,80
<i>n</i> -C ₁₈	-	1,65	1,33	6,80
<i>n</i> -C ₁₉	-	1,43	1,27	-
<i>n</i> -C ₂₀	3,27	1,25	1,16	-
<i>n</i> -C ₂₁	2,24	1,15	1,10	-
<i>n</i> -C ₂₂	1,53	0,91	1,04	-
<i>n</i> -C ₂₃	1,05	0,78	0,98	-
<i>n</i> -C ₂₄	0,72	0,67	0,92	-
<i>n</i> -C ₂₅	0,49	0,58	0,87	-
<i>n</i> -C ₂₆	0,34	0,50	0,81	-
<i>n</i> -C ₂₇	0,23	0,43	0,77	-
<i>n</i> -C ₂₈	0,16	0,37	-	-
<i>n</i> -C ₂₉	0,11	0,31	-	-
<i>n</i> -C ₃₀	0,07	0,27	-	3,40

TABLE V.10 – Composition molaire des fluides de DARIDON et al.

Les résultats de la modélisation sont montrés sur la figure V.38.

Le modèle PPR78 permet de prédire en moyenne ces points à 1,7 *bar* près, soit 1,2 %.

Fluide de YANG et al.

En 2007, YANG et al. [38] ont mesuré à deux températures, les pressions minimales de miscibilité dynamiques (*MMP*) lorsque du *CO*₂ est injecté dans un brut {43 % *n*-pentane + 57 % *n*-hexadécane}. Ces deux températures sont : $T_1 = 313,15 \text{ K}$ et $T_2 = 323,15 \text{ K}$. Ils obtiennent :

$$MMP_{\text{exp}}(T_1) = 86,30 \text{ bar} \quad \text{et} \quad MMP_{\text{exp}}(T_2) = 104,8 \text{ bar}$$

En utilisant le modèle PPR78, il est possible de prévoir très précisément ces valeurs :

$$MMP_{\text{PPR78}}(T_1) = 82 \text{ bar} \quad \text{et} \quad MMP_{\text{PPR78}}(T_2) = 103 \text{ bar}$$

Par conséquent, PPR78 est capable de prédire ces deux pressions minimales de miscibilité avec une erreur inférieure à 5 % (4 % à la température T_1 et 0,7 % à la température T_2).

Ces résultats sont d'autant plus intéressants que nous savons par expérience qu'il est difficile de prédire ce type de données.

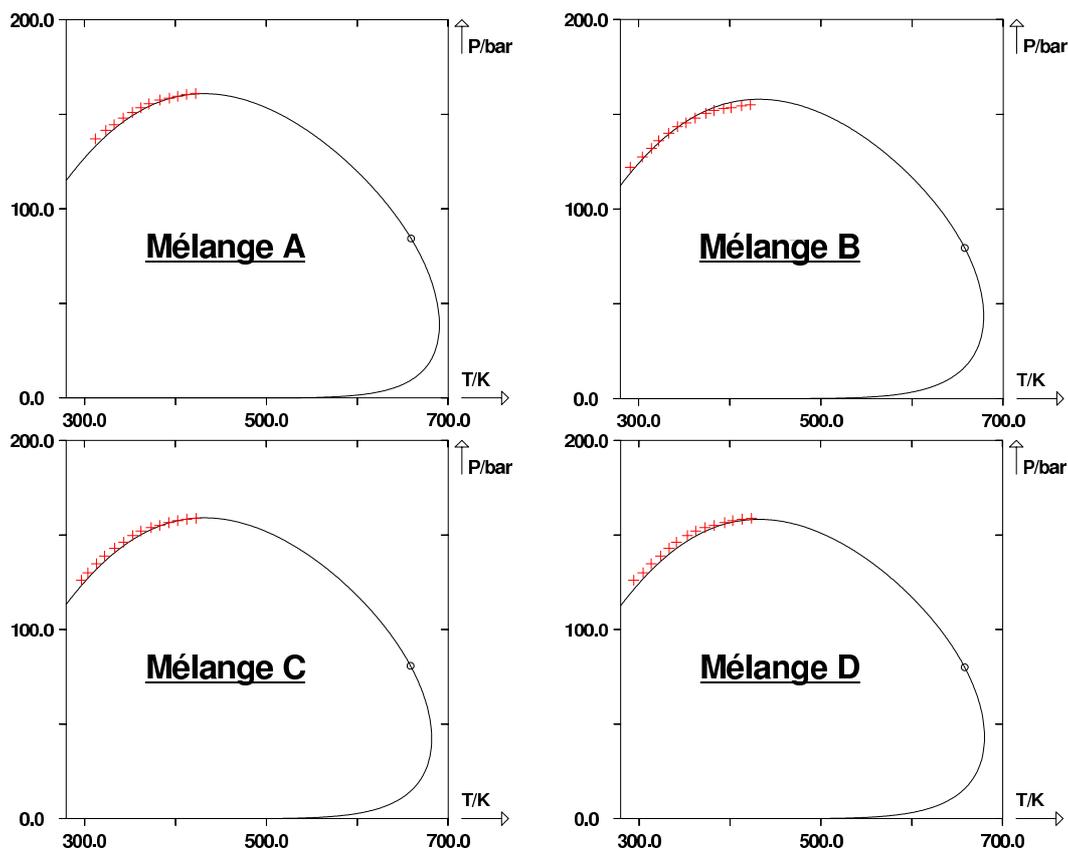


FIGURE V.38 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des 4 fluides de DARIDON et al. [37] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle expérimentaux. (O) point critique calculé.

Fluides de WIESE et al.

En 1970, WIESE et al. [39] ont mesuré 61 pressions de bulle et 61 pressions de rosée sur 122 systèmes ternaires différents. Pour pouvoir tester les capacités de prédiction du modèle PPR78, il est nécessaire d'évaluer les écarts entre les pressions expérimentales et celles calculées par le modèle PPR78 aux températures des expériences.

Pour une température supérieure à celle du point critique, il existe à température fixée deux pressions de rosée : l'une inférieure, l'autre supérieure. Pour pouvoir calculer des écarts corrects, il est donc nécessaire de savoir si la pression de rosée expérimentale est de type inférieure ou de type supérieure. S'il existe le moindre doute (i.e. si on ne sait pas si la pression de saturation expérimentale est une pression de rosée supérieure ou inférieure), le point expérimental ne peut pas être utilisé pour être comparé aux valeurs prédites par PPR78. Pour cette raison, sur le 61 points de rosée mesurés, nous n'en avons considéré que 54. 7 points de rosée n'ont en effet pas pu être classés en point de rosée supérieur ou point de rosée inférieur.

Au final nous avons donc considéré 115 pressions de saturation : 61 pressions de bulle et 54 pressions de rosée. Le tableau V.11 donne la composition molaire des 115 mélanges associés à ces 115 pressions de saturation.

La déviation moyenne en pression calculée pour les 61 pressions de bulle est de 3,0 bar (soit 2,2 %). Pour les 54 pressions de rosée, la déviation moyenne en pression est de 11 bar (soit 11 %). Les résultats des prédictions du modèle PPR78 pour ces 115 mélanges sont montrés sur les figures V.39 à V.48.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE
MODÈLE PPR78

Constituants	méthane	propane	<i>n</i> -décane	Constituants	méthane	propane	<i>n</i> -décane
1	13,52	17,30	69,18	59	3,33	58,00	38,67
2	13,64	34,54	51,82	60	40,62	11,88	47,50
3	13,80	51,72	34,48	61	38,99	24,40	36,61
4	14,11	68,71	17,18	62	96,92	3,03	0,05
5	30,17	13,97	55,86	63	93,78	6,17	0,05
6	31,10	27,56	41,34	64	90,22	9,73	0,05
7	32,45	40,53	27,02	65	85,79	14,17	0,04
8	34,66	52,27	13,07	66	96,71	3,12	0,17
9	49,40	10,12	40,48	67	92,98	6,82	0,20
10	51,09	19,56	29,35	68	88,54	11,16	0,30
11	54,73	27,16	18,11	69	81,90	17,34	0,76
12	61,81	30,55	7,64	70	95,98	3,38	0,64
13	61,82	7,64	30,54	71	91,60	7,35	1,05
14	64,55	14,18	21,27	72	84,85	12,70	2,45
15	71,00	17,40	11,60	73	94,08	3,53	2,39
16	71,81	5,64	22,55	74	88,21	6,94	4,85
17	77,97	8,81	13,22	75	55,73	44,23	0,04
18	11,13	17,77	71,10	76	94,65	5,27	0,08
19	9,94	36,03	54,03	77	89,11	10,81	0,08
20	9,18	54,49	36,33	78	82,00	17,91	0,09
21	8,62	73,10	18,28	79	73,51	26,40	0,09
22	25,79	14,84	59,37	80	95,52	4,27	0,21
23	25,33	29,87	44,80	81	90,38	9,36	0,26
24	25,58	44,65	29,77	82	83,94	15,68	0,38
25	26,34	58,93	14,73	83	74,57	24,53	0,90
26	44,37	11,13	44,50	84	95,33	3,94	0,73
27	44,63	22,15	33,22	85	89,89	8,92	1,19
28	46,18	32,29	21,53	86	82,44	15,28	2,28
29	51,69	38,65	9,66	87	93,83	3,67	2,50
30	58,25	8,35	33,40	88	86,77	8,19	5,04
31	59,44	16,22	24,34	89	58,72	39,25	2,03
32	63,45	21,93	14,62	90	20,81	77,02	2,17
33	69,50	6,10	24,40	91	79,73	18,81	1,46
34	72,83	10,87	16,30	92	59,92	38,44	1,64
35	6,32	18,74	74,94	93	39,30	58,81	1,89
36	2,51	39,00	58,49	94	18,08	78,83	3,09
37	19,41	16,12	64,47	95	88,71	9,42	1,87
38	15,91	33,63	50,46	96	77,14	20,56	2,30
39	12,09	52,75	35,16	97	63,11	33,33	3,56
40	7,91	73,67	18,42	98	89,71	6,76	3,53
41	37,91	12,42	49,67	99	80,32	14,56	5,12
42	35,88	25,65	38,47	100	69,15	22,05	8,80
43	34,72	39,17	26,11	101	86,90	4,76	8,34
44	53,81	9,24	36,95	102	30,90	57,82	11,28
45	53,97	18,41	27,62	103	67,17	25,80	7,03
46	59,50	24,25	16,25	104	40,10	51,93	7,97
47	71,15	5,77	23,08	105	14,09	75,24	10,67
48	3,64	19,27	77,09	106	79,63	12,74	7,63
49	17,68	16,46	65,86	107	63,75	26,38	9,87
50	12,28	35,09	52,63	108	44,25	39,68	16,07
51	5,79	56,54	37,67	109	78,42	7,45	14,13
52	38,15	12,37	49,48	110	16,26	61,84	21,90
53	35,71	25,72	38,57	111	59,35	26,87	13,78
54	34,85	39,09	26,06	112	29,47	54,06	16,47
55	59,84	8,03	32,13	113	5,83	71,92	22,25
56	2,23	19,55	78,22	114	72,29	12,82	14,89
57	17,59	16,48	65,93	115	53,96	25,36	20,68
58	10,80	35,68	53,52				

TABLE V.11 – Compositions molaires (en %) des 115 fluides de WIESE et al.

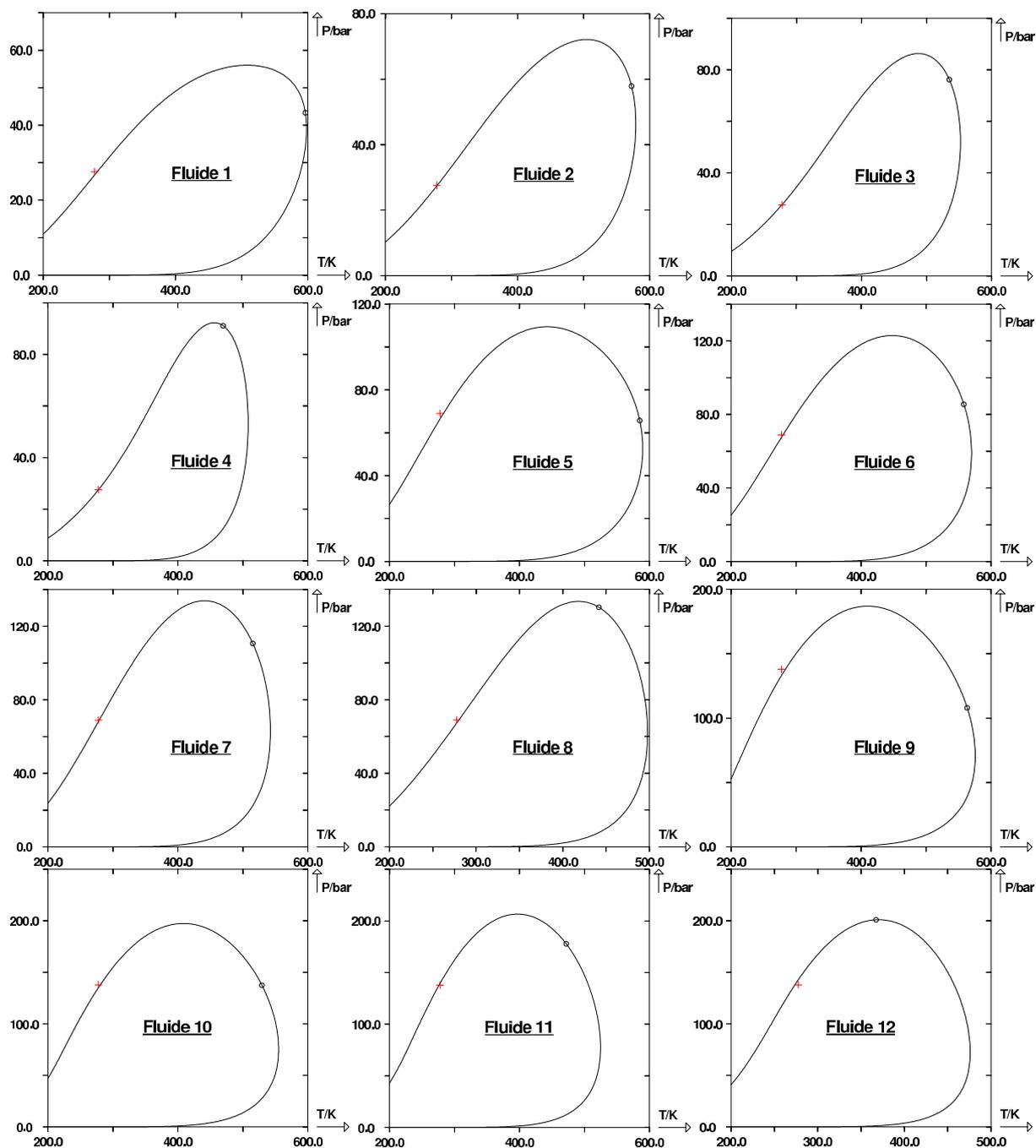


FIGURE V.39 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 1 à 12 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

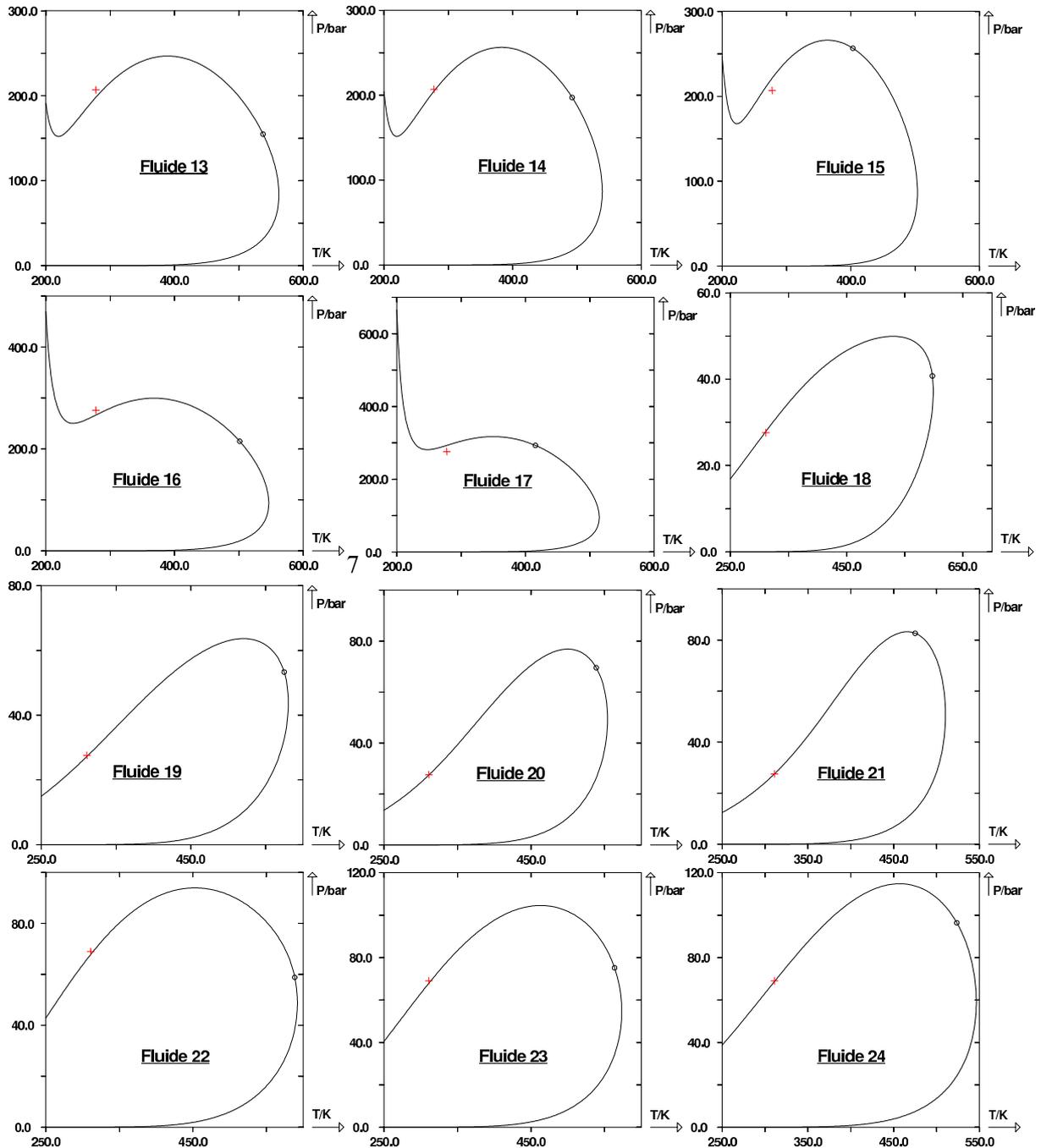


FIGURE V.40 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 13 à 24 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

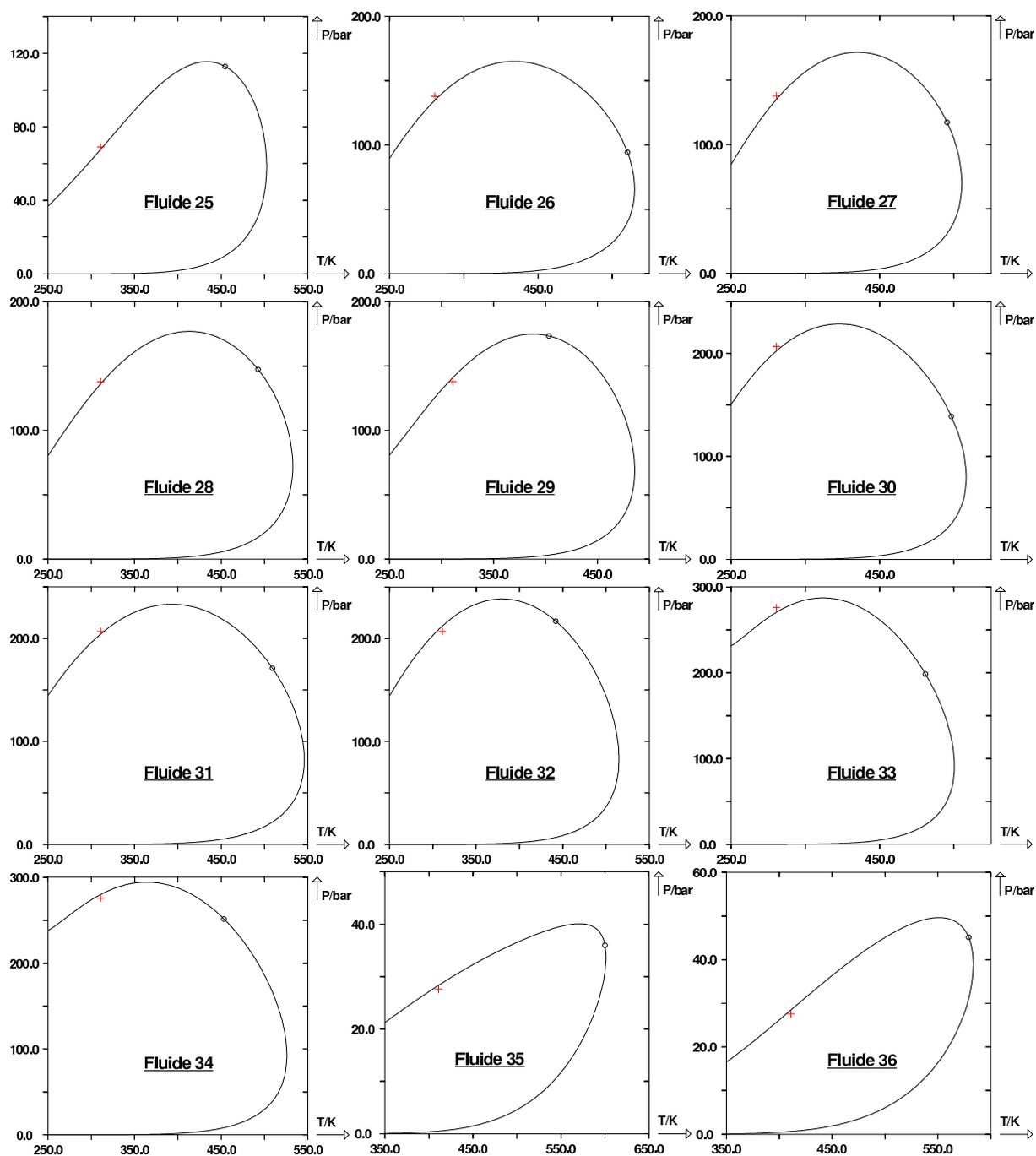


FIGURE V.41 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 25 à 36 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

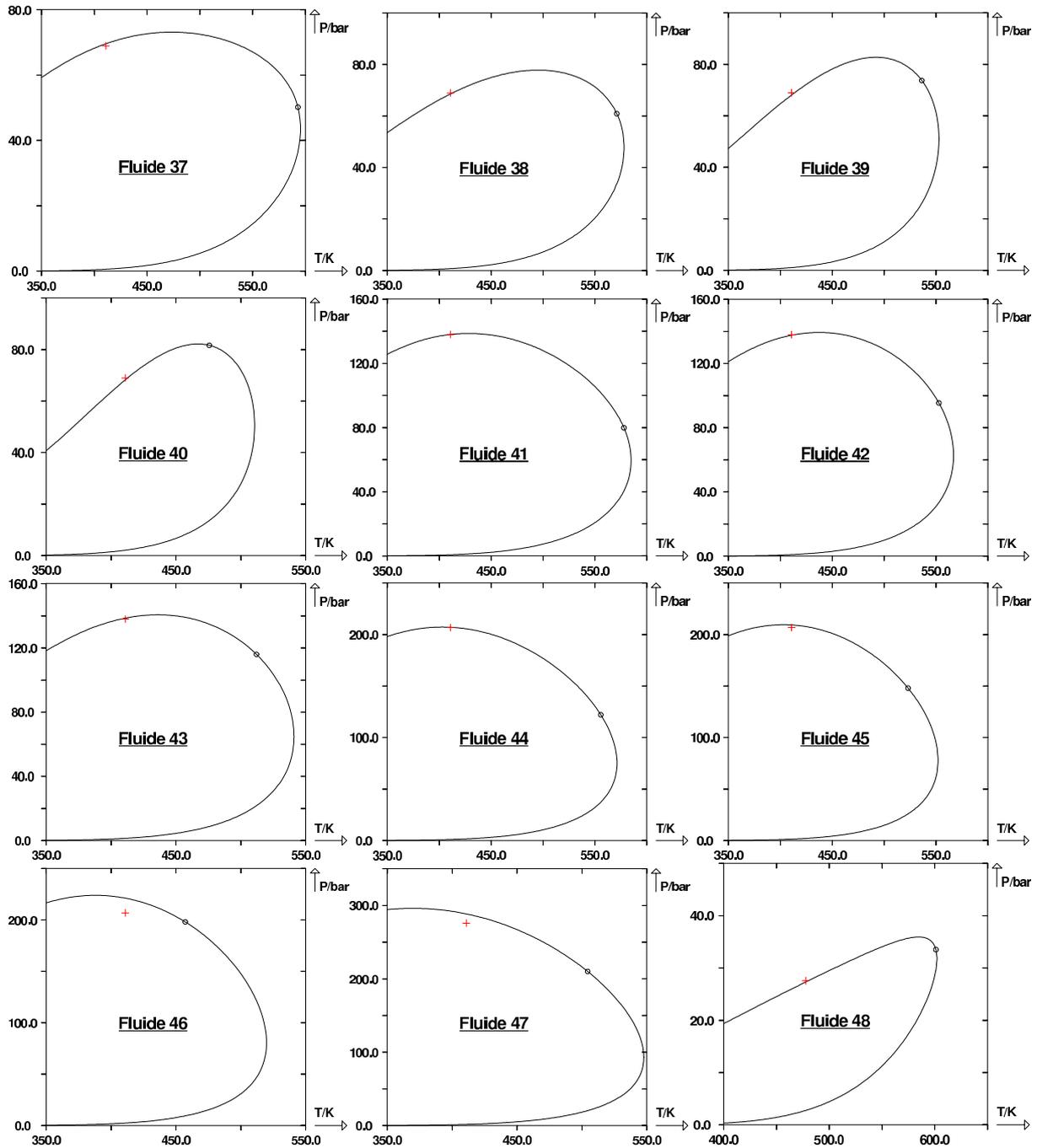


FIGURE V.42 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 37 à 48 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

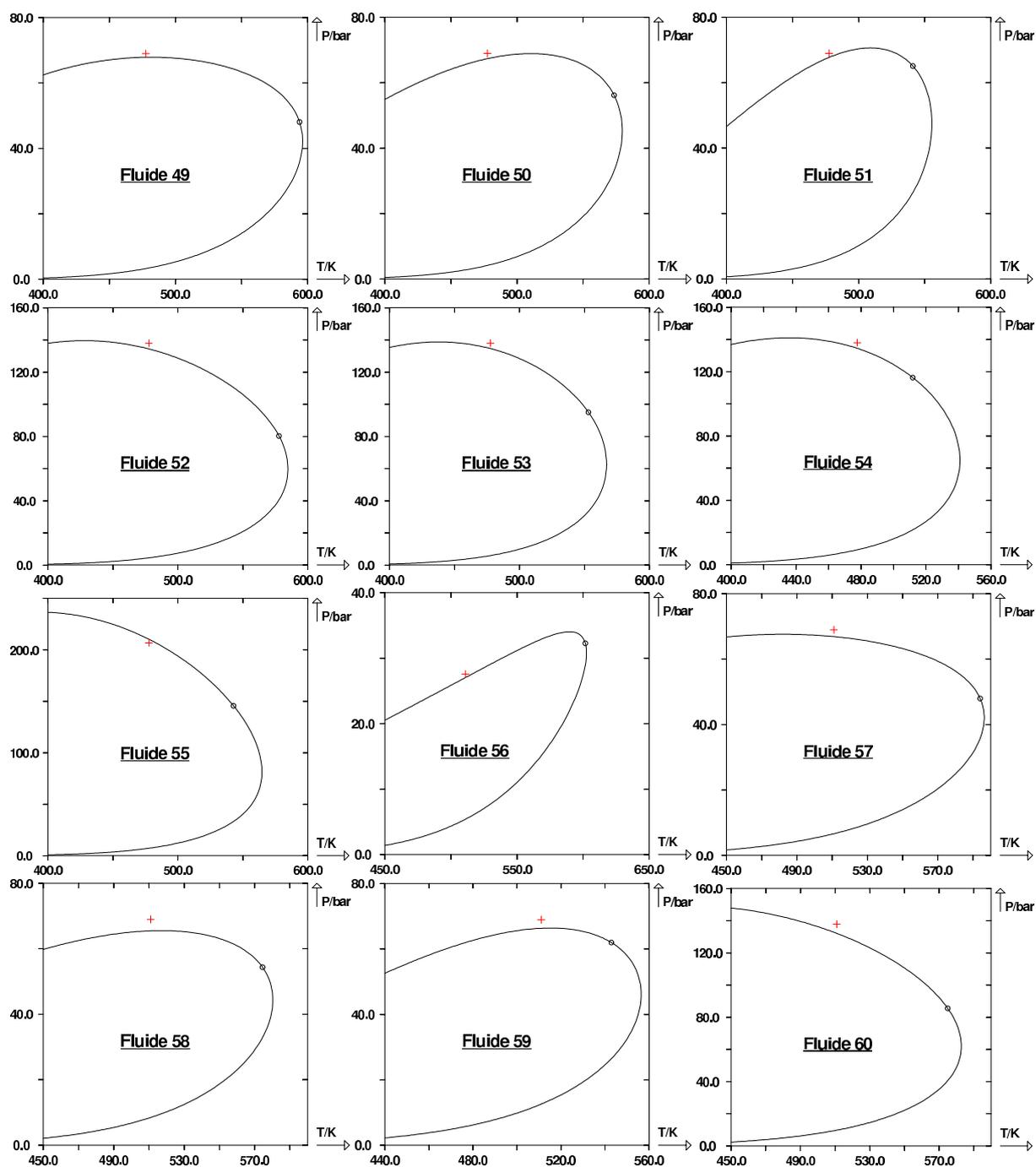


FIGURE V.43 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 49 à 60 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

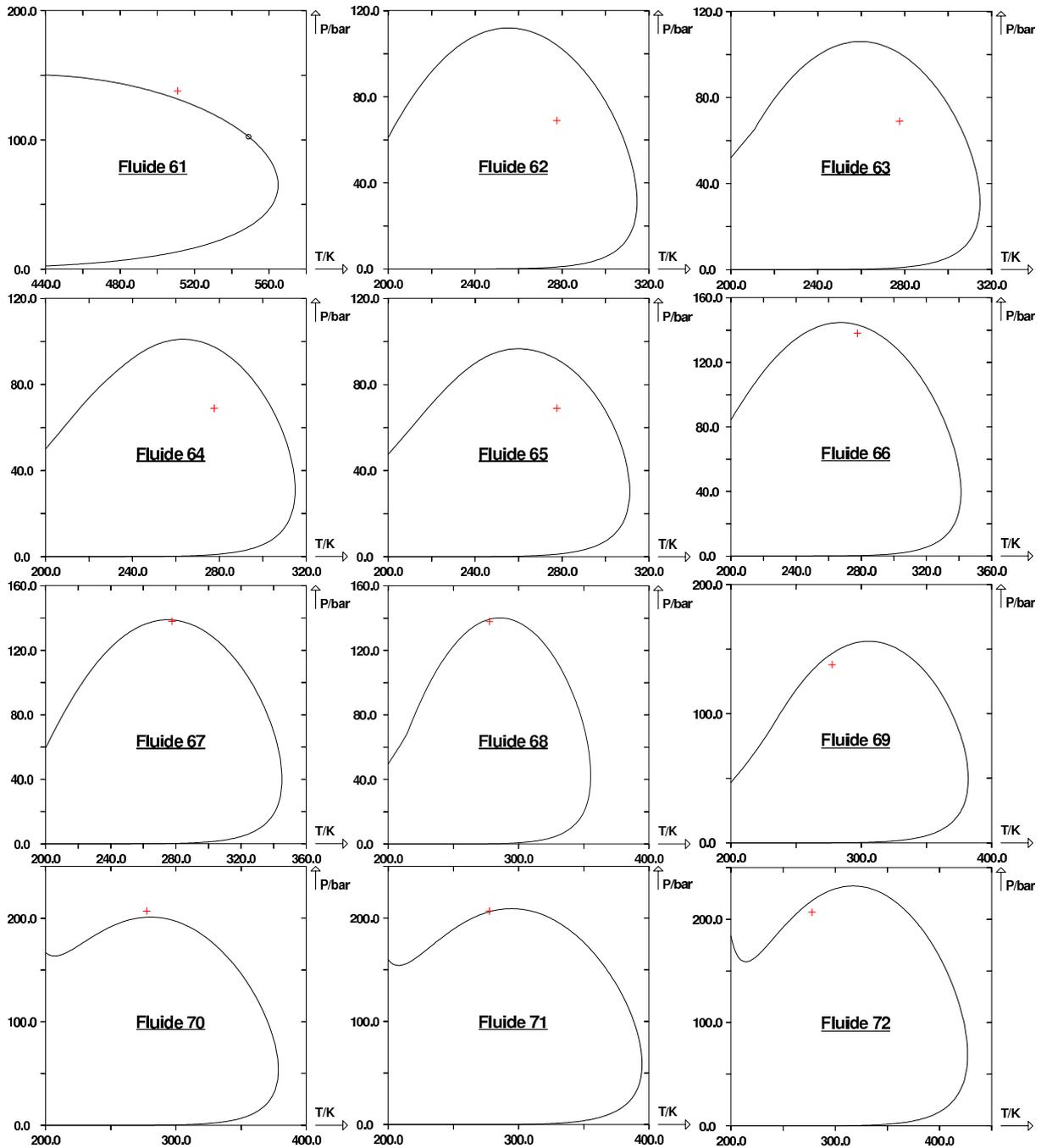


FIGURE V.44 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 61 à 72 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

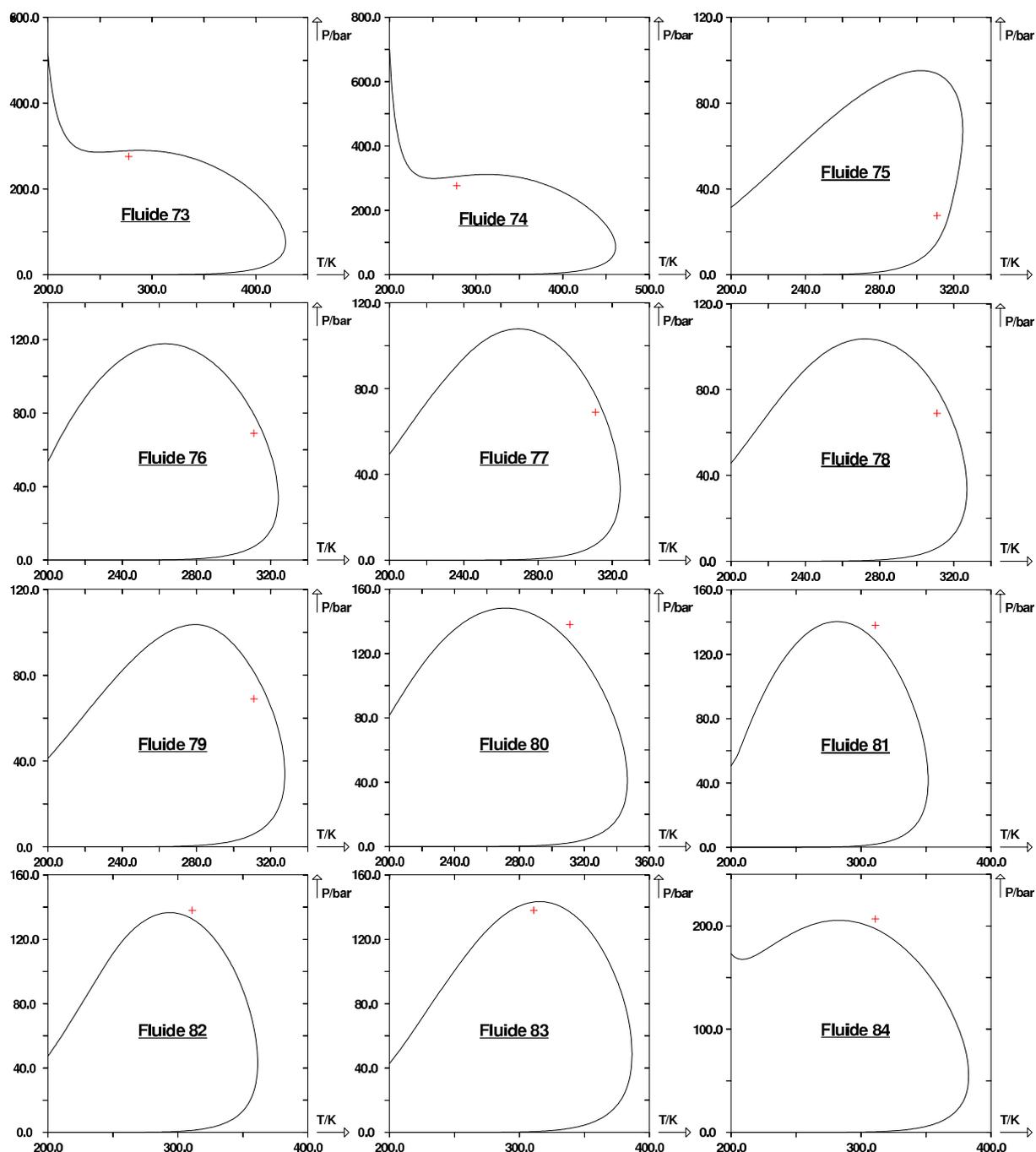


FIGURE V.45 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 73 à 84 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2. CAPACITÉ DE PRÉDICTION DU COMPORTEMENT DES PÉTROLES PAR LE MODÈLE PPR78

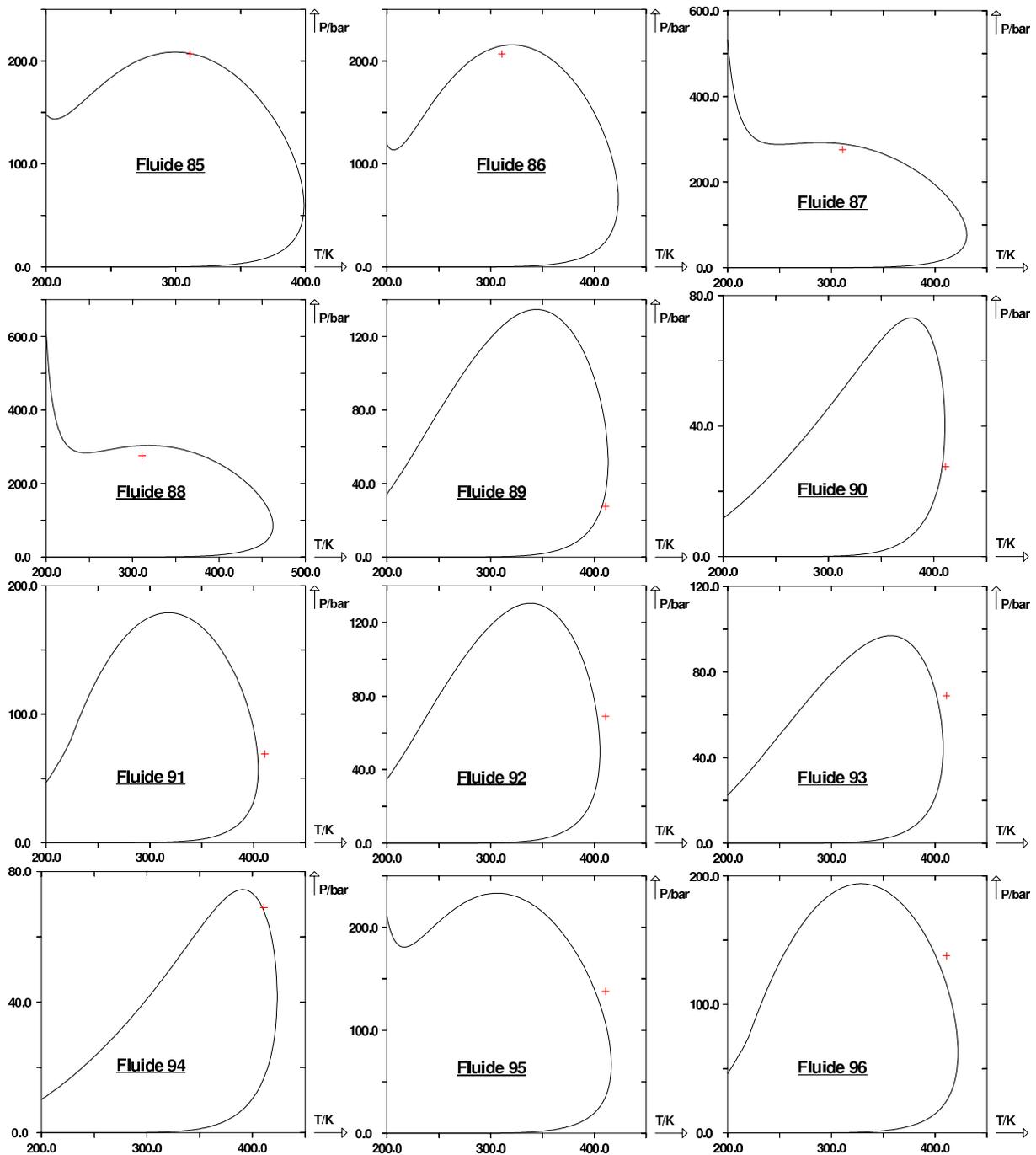


FIGURE V.46 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 85 à 96 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

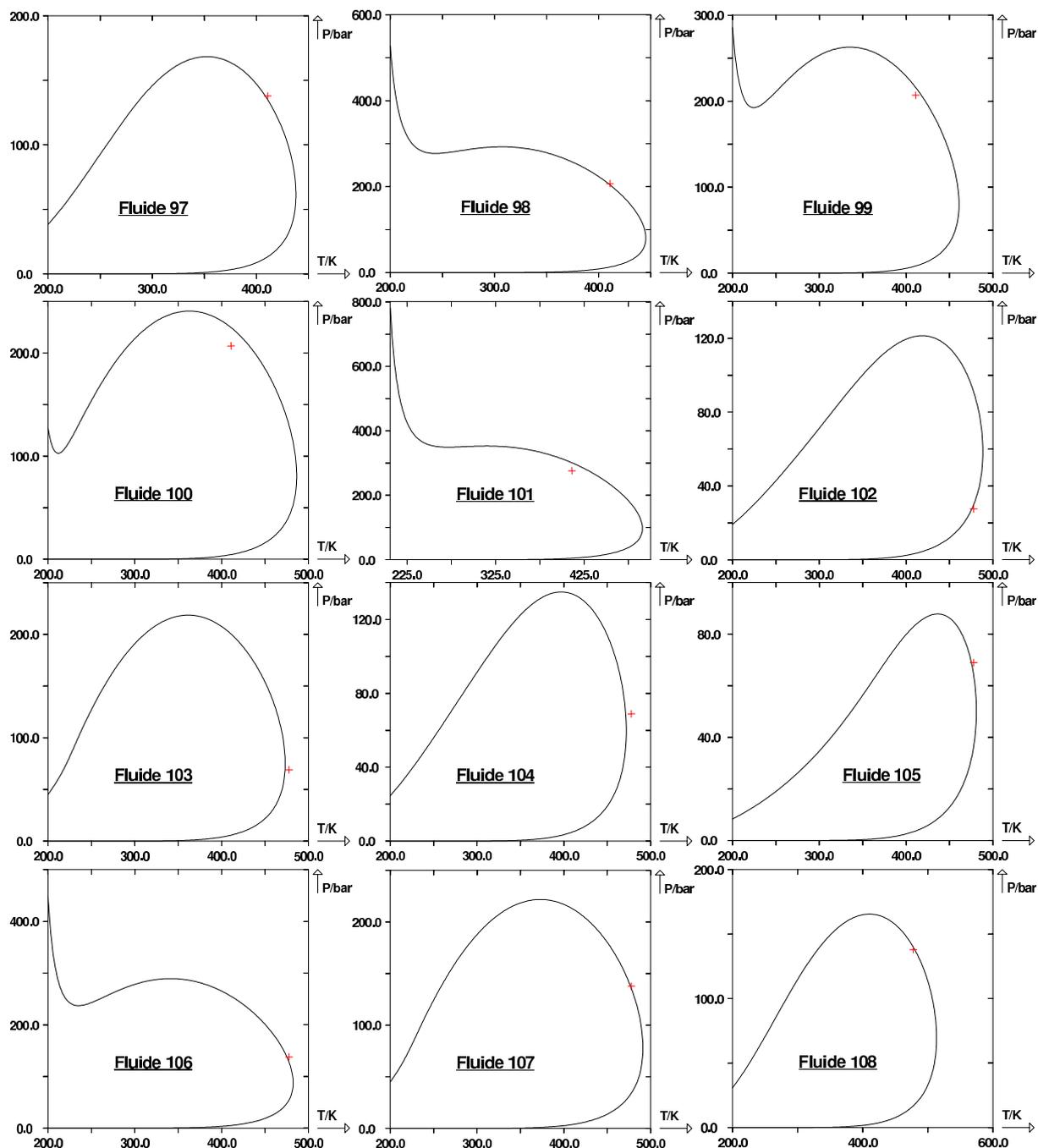


FIGURE V.47 – Traits continus : enveloppes de phases (P, T) des fluides n° 97 à 108 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (○) points critiques calculés.

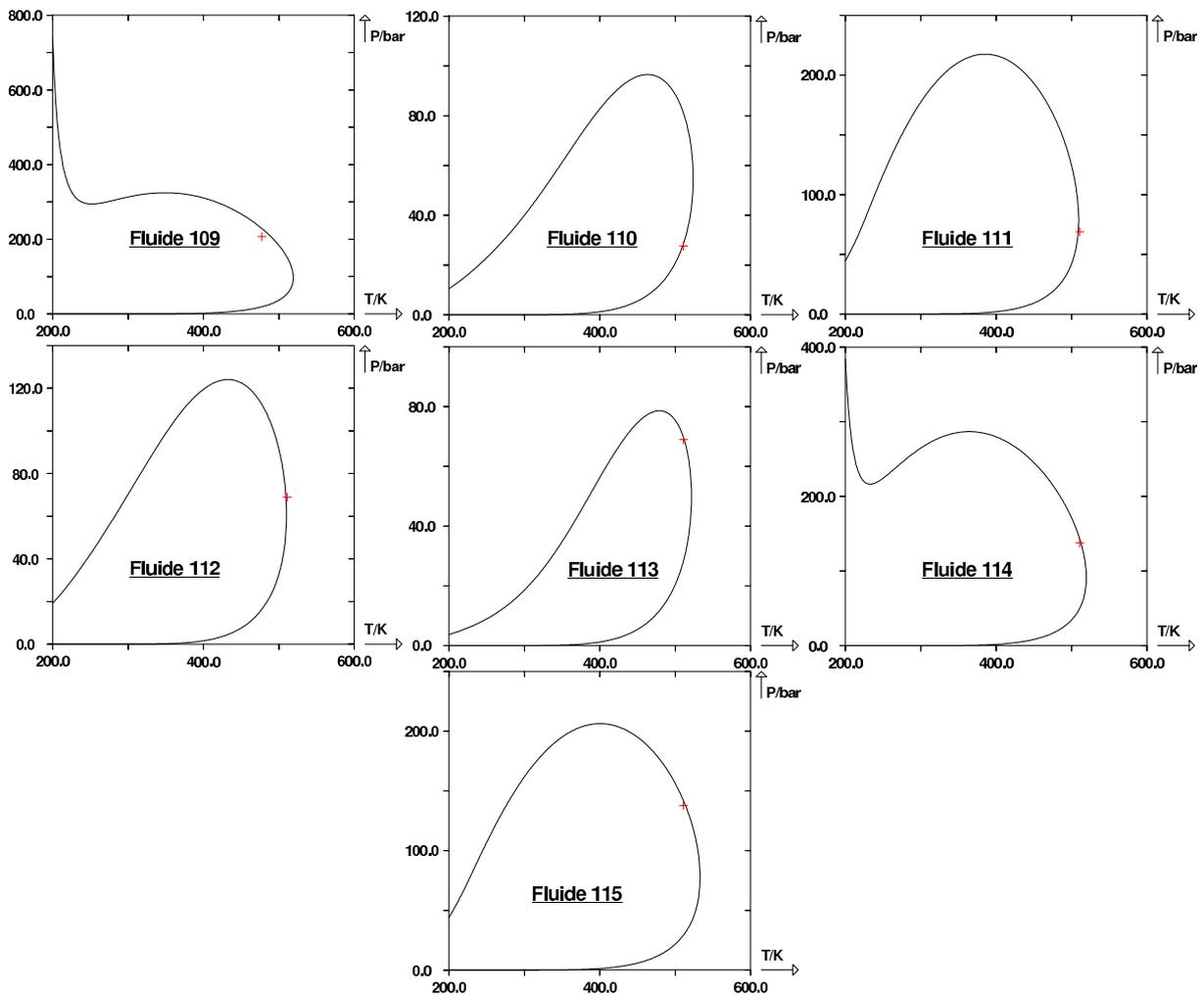


FIGURE V.48 – Traits continus : enveloppes de phases (P , T) des fluides n° 109 à 115 de WIESE et al. [39] prédites par le modèle PPR78. (+) points de bulle et de rosée expérimentaux. (O) points critiques calculés.

V.2.4 Bilan

Le modèle PPR78 a initialement été mis au point pour permettre de prédire les comportements des fluides pétroliers avec davantage de précision que les autres modèles. A travers les différents fluides pétroliers dont la modélisation a été étudiée en détail dans ce chapitre, il est à présent possible de se faire une idée précise des capacités de représentation de PPR78.

On peut à présent affirmer que notre modèle garantit dans l'immense majorité des cas une prédiction fiable des comportements des mélanges pétroliers. La bonne précision du modèle ne semble d'ailleurs pas affectée par le nombre de constituants présents dans les mélanges modélisés par PPR78.

V.3 Annexe du chapitre : expériences classiquement réalisées sur les fluides pétroliers

On s'intéresse dans ce paragraphe aux études effectuées pour caractériser le comportement thermodynamique de ces fluides [40]. Ce paragraphe n'a pas vocation à être exhaustif mais présente simplement les trois expériences sur les pétroles les plus souvent rencontrées dans la littérature :

1. les détentes à masse constante,
2. les expériences de gonflement,
3. les déterminations de pression minimale de miscibilité.

Pour se familiariser avec le vocabulaire pétrolier, on donne quelques définitions illustrées par l'enveloppe de phases à composition constante de la figure V.49 :

- Un **brut** (ou pétrole brut) est un fluide de gisement pétrolier dont la température de la roche réservoir est inférieure à sa température critique. Les bruts ont la propriété de pouvoir se vaporiser (i.e. libérer une certaine quantité de gaz) quand ils subissent une détente isotherme à partir de leur point de bulle.

Lorsque la pression de la roche réservoir est supérieure à la pression de bulle du brut à la température T_0 du réservoir, le pétrole est sous forme liquide (i.e. sous-saturée). Lorsque la pression du réservoir est égale à la pression de bulle ou la pression de rosée du brut, on dit que le pétrole est saturé. Lorsque la pression est comprise entre les pressions de bulle et de rosée, le pétrole est diphasique. Enfin, si la pression est inférieure à la pression de rosée, le pétrole est à l'état gazeux. On notera cependant que les pressions de rosée des pétroles sont généralement si faibles qu'on peut dans la plupart des cas les considérer nulles.

- Un **gaz** est un fluide de gisement dont la température de la roche réservoir est supérieure à sa température critique. Ces fluides ont la propriété de déposer une certaine quantité de liquide quand ils rencontrent leur point de rosée supérieur.

Si la température T_1 du gaz est inférieure à celle du maxcondentherm (T_{MT}), on parle de **gaz à condensat**. Si elle est supérieure, on parlera de **gaz sec** ou **gaz permanent**.

N.B. : Contrairement au corps pur qui s'il est détendu de manière isotherme à l'état gazeux ne peut en aucun cas donner naissance à une phase liquide, un mélange gazeux à une température comprise entre celle du point critique et celle du maxcondentherm et sous une pression supérieure à la pression de rosée supérieure, peut lorsqu'il est détendu de manière isotherme donner naissance à une phase liquide (pour une pression comprise entre les pressions de rosée supérieure et inférieure).

Dans le vocabulaire pétrolier, le terme G.O.R.⁵ désigne pour un pétrole, le rapport du volume de gaz sur celui d'huile (i.e. de brut).

V.3.1 Détentes isothermes à masse constante

Le but de ces expériences est de déterminer la pression de saturation du fluide et de connaître ses propriétés volumiques.

Pour cela, le pétrole est introduit dans une cellule de mesure de volume variable. Le fluide est initialement à l'état condensé et l'on augmente progressivement le volume de la cellule tout en maintenant constante la température.

Si la température du fluide est inférieure à la température du maxcondentherm, au fur et à

5. *Gas Oil Ratio* en anglais

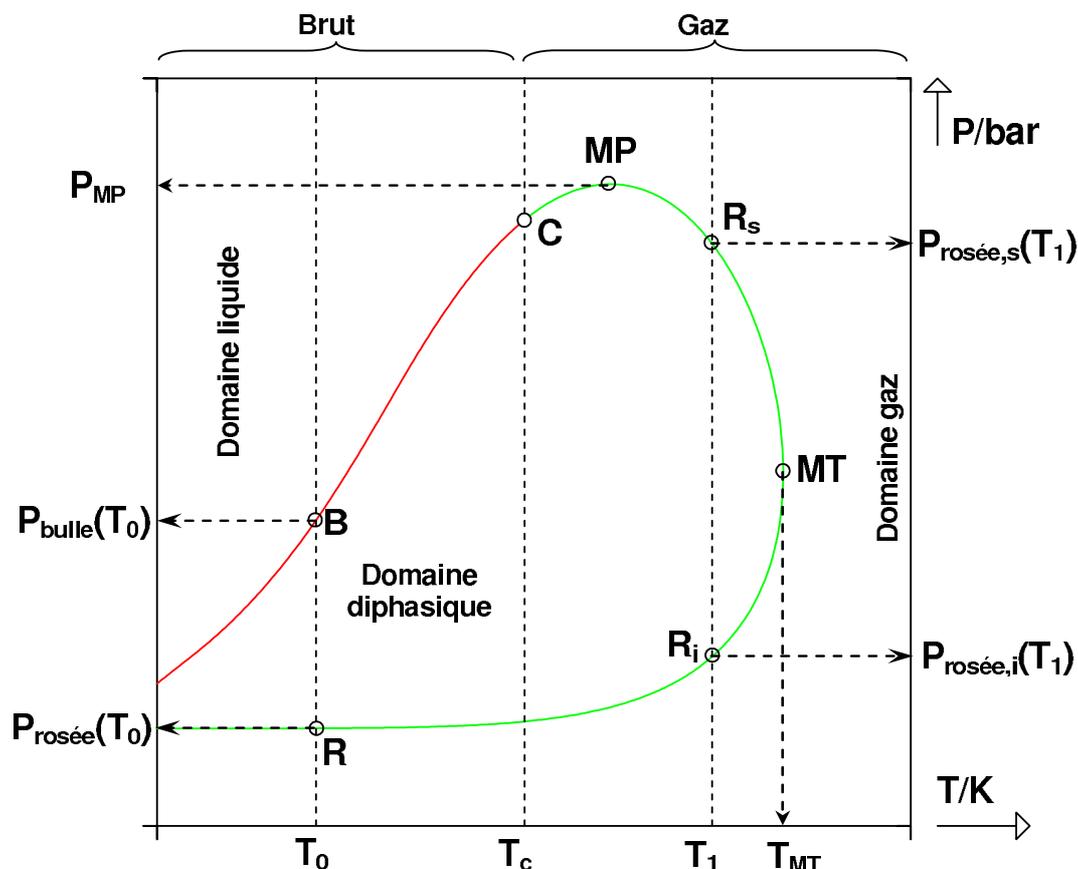


FIGURE V.49 – Enveloppe de phases à composition constante. C , point critique. B , R : points de bulle et de rosée d'un brut. R_s et R_i : points de rosée supérieur et inférieur d'un gaz. MT , maxcondentherm. MP , maxcondenbar. Trait rouge : courbe de bulle. Trait vert : courbe de rosée.

mesure que le volume augmente, la pression diminue et le fluide finit par atteindre le domaine diphasique. La pression de saturation (i.e. pression de bulle ou de rosée supérieure) peut être déterminée visuellement en observant l'apparition d'une phase gaz à l'intérieur de la cellule. Si l'on continue d'augmenter le volume, on peut déterminer en observant la disparition de la phase liquide, la pression de rosée ou la pression de rosée inférieure.

Les détentes isothermes à masse constante permettent de construire les enveloppes de phases à composition constante telle que celle présentée sur la figure V.49.

V.3.2 Expériences de gonflement

L'injection de gaz dans un pétrole brut est une méthode couramment utilisée pour augmenter le taux de récupération du brut. Le gaz injecté peut être de l'azote, du dioxyde de carbone, un gaz naturel, etc. L'intérêt de l'opération est de rendre le mélange brut/gaz plus léger que le pétrole brut et miscible afin de former un fluide homogène qui pourra alors être extrait du gisement avec un taux de récupération pouvant atteindre les 90 %.

L'expérience de gonflement permet de déterminer la quantité maximale de gaz qui peut être dissoute dans le brut de gisement à la température et à la pression de fond.

Les figures V.50 et V.51 représentent des courbes de gonflement. On utilise une représentation pseudo-binaire. Le constituant le plus volatil est le gaz injecté dans le brut. Le brut de compo-

sition fixée est considéré comme un pseudo constituant. On trace sur cette figure l'évolution des pressions de saturation (pressions de bulle, de rosée, de rosée inférieure, de rosée supérieure) en fonction de la quantité X_{gaz} de gaz injectée dans le brut. La définition exacte de cette quantité est :

$$X_{gaz} = \frac{\text{Quantité molaire de gaz injecté}}{\text{Quantité molaire de pétrole} + \text{Quantité molaire de gaz}}$$

Si la pression de la roche réservoir est P_0 , la quantité maximale de gaz que l'on peut injecter dans le brut pour que le mélange brut/gaz reste monophasique est la valeur de X_{gaz} correspondant au point de bulle de pression P_0 à la température du gisement, c'est-à-dire X_0 .

En utilisant ce type de représentations, le point critique de mélange (C) ne constitue pas un maximum commun des courbes de bulle et de rosée. La pression maximale de saturation est appelée **pression minimale de miscibilité directe**⁶ ($FCMP$). Pour toute pression supérieure ou égale à la $FCMP$, les mélanges de pétrole brut et de gaz d'injection sont monophasiques quelles que soient les proportions du mélange.

Contrairement aux représentations des binaires, les courbes de saturation ne se rejoignent pas en $X_{gaz} = 0$ et en $X_{gaz} = 1$.

- En $X_{gaz} = 0$, le brut ne contient pas de gaz d'injection. Les pressions de saturation sont donc celles du brut pur à la température du réservoir.
- En $X_{gaz} = 1$, le gaz d'injection est pur. Si la température du réservoir est supérieure à la température du maxcondentherm du gaz, il n'existe pas de pression de saturation en $X_{gaz} = 1$ (voir figure V.50). La courbe de gonflement admet alors une quantité de gaz maximale au delà de laquelle le mélange brut/gaz est monophasique quelle que soit la pression. Cette quantité est appelée *maxcondencomp*.

Si la température du gisement est inférieure à celle du maxcondentherm du gaz, il existe une ou deux pressions de saturation en $X_{gaz} = 1$ (voir figure V.51).

N.B. : le terme **gonflement**⁷ s'explique par le fait que lorsqu'un gaz est injecté dans un pétrole brut de réservoir sous-saturée, une partie de ce gaz peut se dissoudre dans le brut, ce qui a pour effet d'accroître son volume.

V.3.3 Détermination de la pression minimale de miscibilité dynamique

Pour récupérer un pétrole dans un gisement, une technique couramment employée consiste à injecter un gaz miscible afin que celui-ci se dissolve dans le pétrole et qu'il le pousse en direction du puits de production. Un paramètre essentiel lors de la conception d'une opération d'injection de gaz dans un brut est la **pression minimale de miscibilité dynamique (MMP)**. Cette pression ne doit pas être confondue avec la pression minimale de miscibilité directe (présentée dans le paragraphe précédent) : lorsqu'un gaz est injecté dans un brut, les deux fluides ne sont généralement pas miscibles en toutes proportions. Il se crée alors un équilibre diphasique **local** au sein du brut. Les compositions de chacune des deux phases en équilibre étant différentes de la composition du brut, il se crée alors des échanges de matière locaux successifs entre les différents fluides à l'intérieur du réservoir. Ces échanges peuvent permettre d'aboutir à un système monophasique. On parle alors de **miscibilité dynamique**. La pression minimale de miscibilité est la première pression à partir de laquelle le brut et le gaz, au terme des échanges de matière dans le réservoir, deviennent miscibles en toutes proportions.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, on se propose d'illustrer la notion de miscibilité dynamique en supposant que le brut L° et le gaz d'injection G° constituent un ternaire

6. *first contact minimum miscibility pressure* en anglais.

7. *swelling* en anglais.

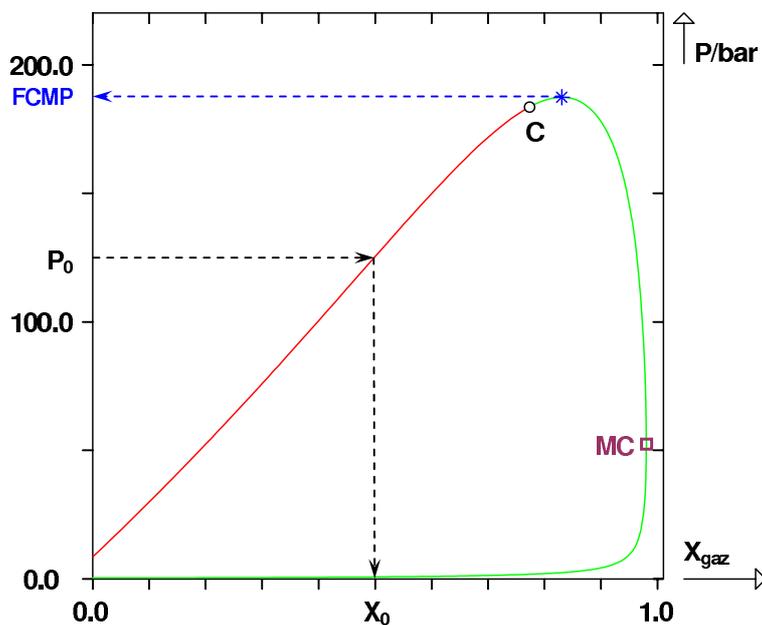


FIGURE V.50 – Courbe de gonflement isotherme dans le cas où le gaz d’injection pur est permanent à la température du réservoir. X_{gaz} , quantité de gaz injectée. C , point critique. MC , maxcondencomp (\square). $FCMP$, pression minimale de miscibilité directe. Trait rouge : courbe de bulle. Trait vert : courbe de rosée.

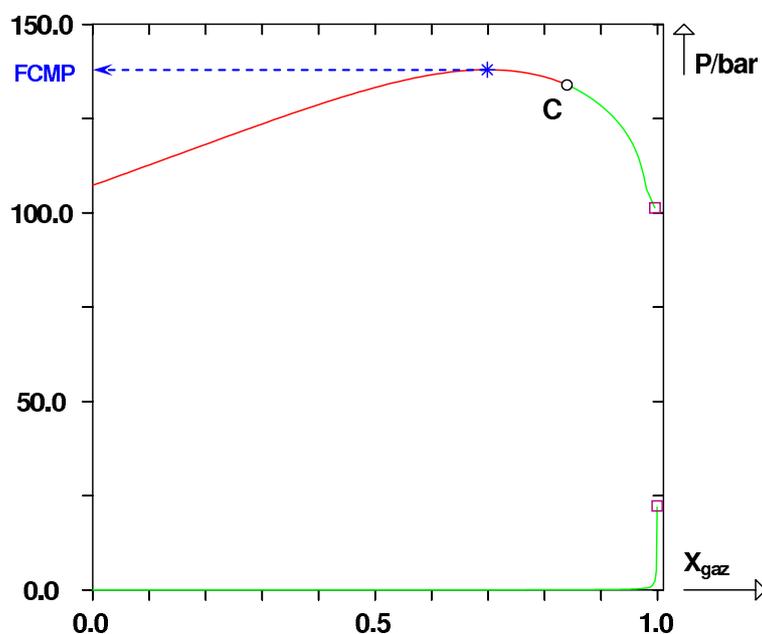


FIGURE V.51 – Courbe de gonflement isotherme dans le cas où le gaz d’injection pur est un gaz à condensat à la température du réservoir. X_{gaz} , quantité de gaz injectée. C , point critique. $FCMP$, pression minimale de miscibilité directe. Traits verts : courbe de rosée. (\square), pressions de rosée inférieure et supérieure du gaz à condensat pur à la température du gisement.

contenant trois pseudo-constituants : les légers, les intermédiaires et les lourds.

Lorsque le gaz G° est mis en contact avec le brut, 3 situations sont susceptibles de se produire. Elles sont illustrées par les figures V.52 et V.53. Si la pression du réservoir est supérieure à la pression de miscibilité directe ($FCMP$), alors quelle que soit la quantité de gaz injectée, le mélange brut/gaz est monophasique (cf. figure V.52).

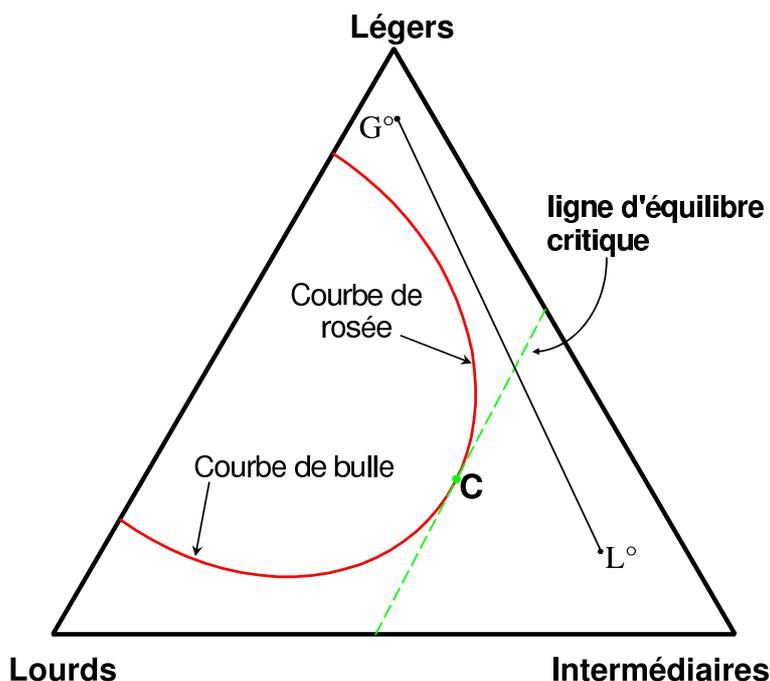


FIGURE V.52 – Miscibilité directe des fluides L° et G° . La pression du diagramme est supérieure à la pression de miscibilité directe.

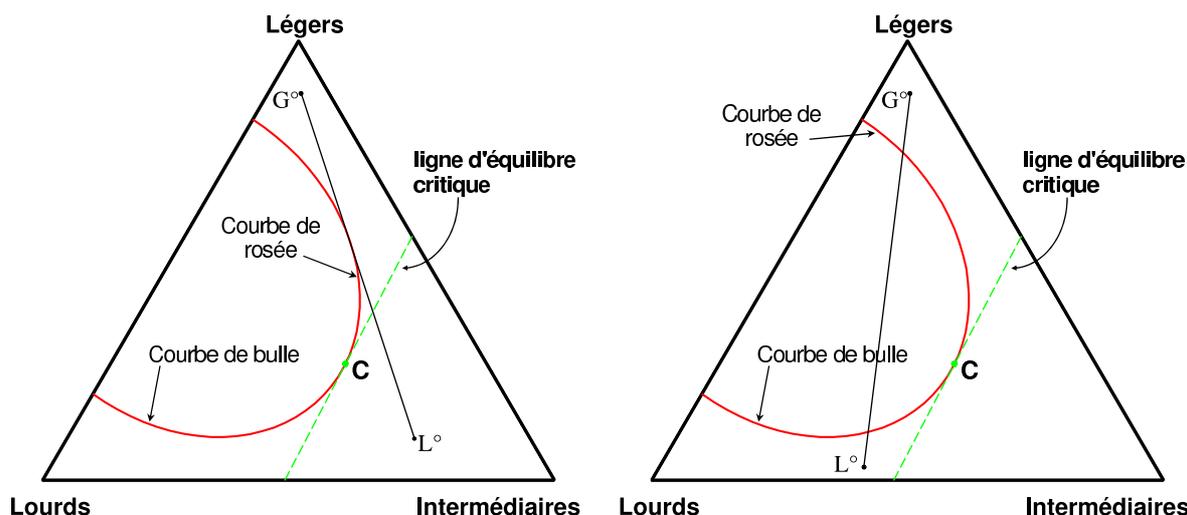


FIGURE V.53 – A gauche : miscibilité directe des fluides L° et G° . La pression du diagramme est égale à la pression de miscibilité directe. A droite : immiscibilité des fluides L° et G° . La pression du diagramme est inférieure à la pression de miscibilité directe.

De même, si la pression du réservoir est exactement égale à $FCMP$, les fluides L° et G° sont toujours miscibles en toutes proportions. Le segment $[L^\circ G^\circ]$ est exactement tangent au domaine

diphasique (cf. figure V.53). Pour toute pression inférieure à $FCMP$, le segment $[L^\circ G^\circ]$ intercepte le domaine diphasique. Le brut et le gaz d'injection ne sont plus miscibles en toutes proportions.

Dans ce cas, il se peut que le mélange soit tout de même miscible à la sortie du réservoir, et ce en raison du phénomène de miscibilité dynamique. Autrement dit, il se peut que suite à de nombreux échanges compositionnels successifs entre les deux phases, le mélange brut/gaz devienne monophasique.

Pour comprendre le fonctionnement de ce mécanisme, on considère le schéma de la figure V.54.

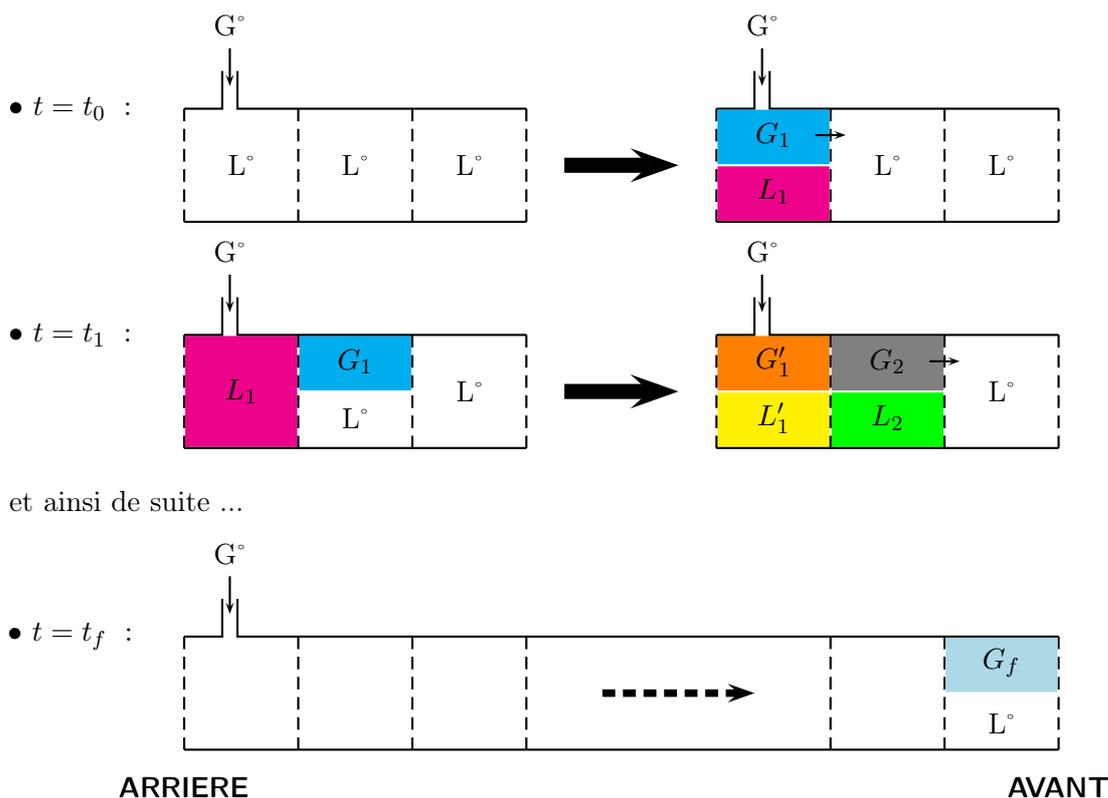


FIGURE V.54 – Echanges compositionnels lors de l'injection d'un gaz G° dans un brut L° .

Sur le schéma ci-dessus, on représente la roche réservoir comme une succession discrète de tranches de brut L° . A l'instant $t = t_0$, on mélange le gaz G° au brut L° à l'arrière du réservoir. De ce mélange résulte un équilibre liquide-vapeur L_1/G_1 . Poussé par le gaz G° , le gaz G_1 se mélange à l'instant suivant ($t = t_1$) au brut L° situé dans la tranche de réservoir d'à côté. Il apparaît alors dans la seconde tranche du réservoir un équilibre diphasique L_2/G_2 . Ce phénomène se poursuit ensuite et lorsque la tranche avant du réservoir est atteinte (à $t = t_f$), le fluide sortant du réservoir est un mélange de gaz G_f et de brut L° . Toute la question consiste à savoir si ce mélange est monophasique ou diphasique. Deux cas peuvent se présenter.

CAS n° 1 : Miscibilité dynamique avant partielle

La figure V.55 illustre cette configuration.

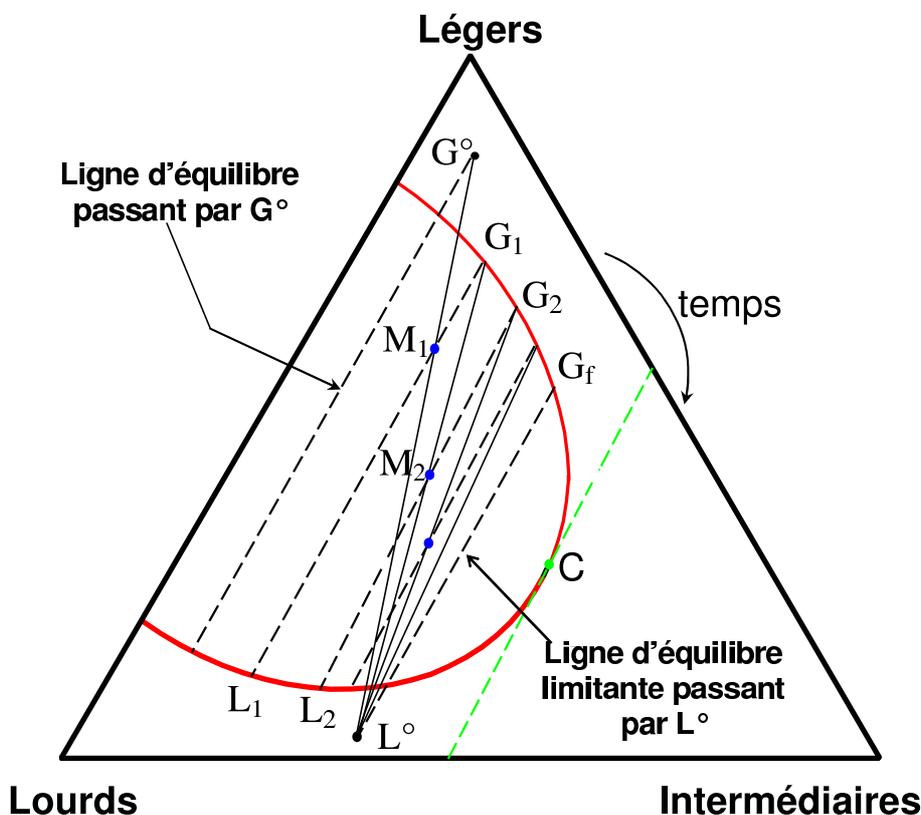


FIGURE V.55 – Miscibilité dynamique avant partielle des fluides L° et G° : $P < MMP$

Dans ce cas, le point représentatif du brut L° se situe à gauche de la ligne d'équilibre passant par le point critique C .

Le point représentatif du mélange L°/G° est noté M_1 . Ce point est traversé par la ligne d'équilibre L_1/G_1 . Le point représentatif du mélange L°/G_1 est noté M_2 . Ce point est traversé par la ligne d'équilibre L_2/G_2 . En poursuivant ce processus itératif, on constate qu'au bout d'une infinité d'itérations, le processus de miscibilité dynamique est limité par la ligne d'équilibre passant par L° . La phase gazeuse ne peut donc dépasser le point G_f situé sur cette ligne d'équilibre. Au cours du processus, la composition de la phase gazeuse s'est rapprochée de celle du liquide L° . Le gaz s'est essentiellement enrichi en composés intermédiaires. Dans la mesure où la phase gazeuse est limitée par G_f , on parle de **miscibilité partielle**.

Ce phénomène se produit pour des pressions inférieures à la pression minimale de miscibilité dynamique (MMP^8).

CAS n° 2 : Miscibilité dynamique avant totale

Ce cas se présente lorsque la pression du réservoir est supérieure ou égale à la pression minimale de miscibilité (MMP). Le processus de miscibilité dynamique est présenté dans ces deux cas sur les figures V.56 et V.57.

8. *Minimal miscibility pressure* en anglais

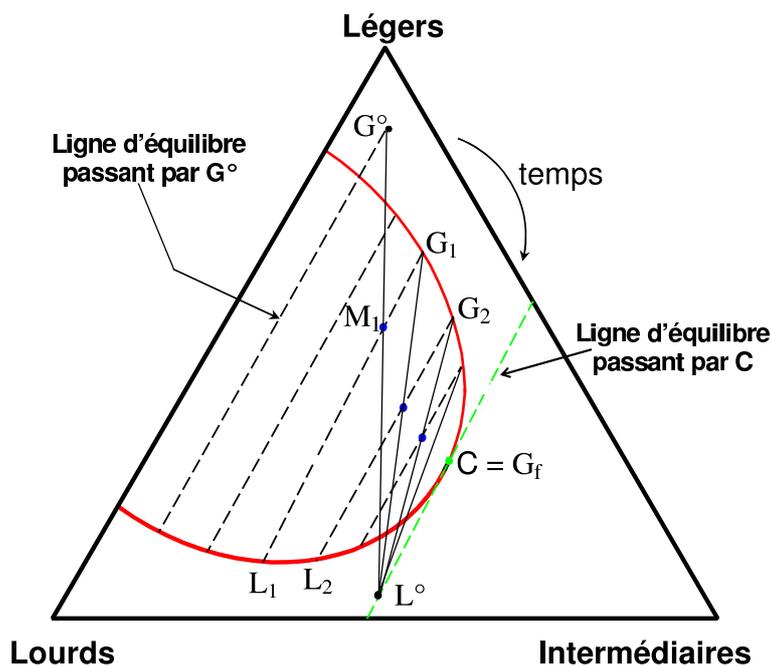


FIGURE V.56 – Miscibilité dynamique avant totale des fluides L° et G° : $P = MMP$

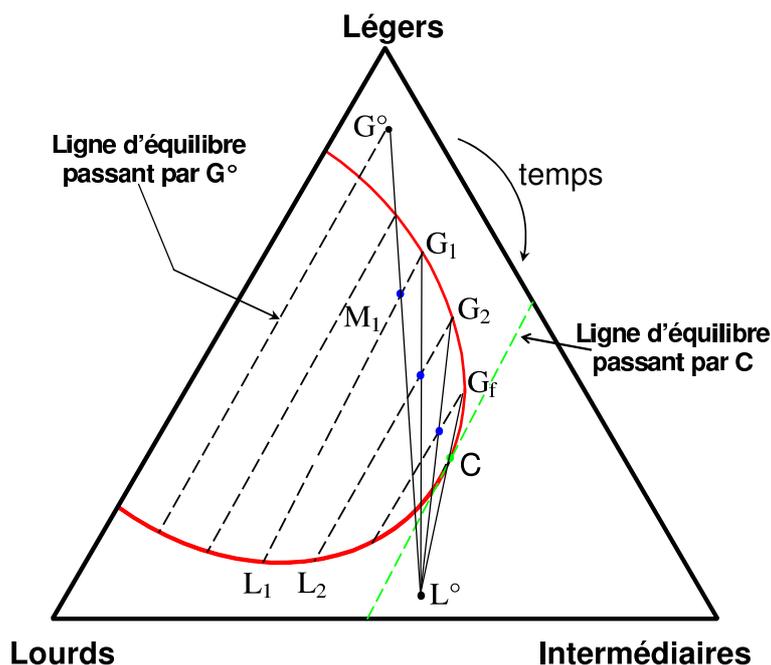


FIGURE V.57 – Miscibilité dynamique avant totale des fluides L° et G° : $P > MMP$

Dans le cas où la pression du réservoir est exactement égale à la pression minimale de miscibilité dynamique, le processus itératif tel que décrit auparavant converge vers la ligne d'équilibre passant par le point critique du mélange ternaire. Dans ces conditions, on aboutit en sortie de réservoir à un fluide monophasique issu du mélange d'une phase gaz critique G_f avec le brut L° . Dans le cas où la pression est supérieure à la MMP , la miscibilité totale est atteinte après plusieurs contacts entre le pétrole brut L° et les différents gaz G_1, G_2, \dots , qui étaient de plus en plus riches en composés intermédiaires.

Les mécanismes de miscibilité qui viennent d'être décrits sont connus sous le nom de **miscibilité avant (ou frontale)**⁹. Ceux-ci se produiront lorsque le liquide L° sera plus riche en composés intermédiaires que le gaz G° .

Le schéma ci-après permet de conclure sur la miscibilité avant du mélange L°/G° suivant la position du point L° dans le diagramme ternaire.

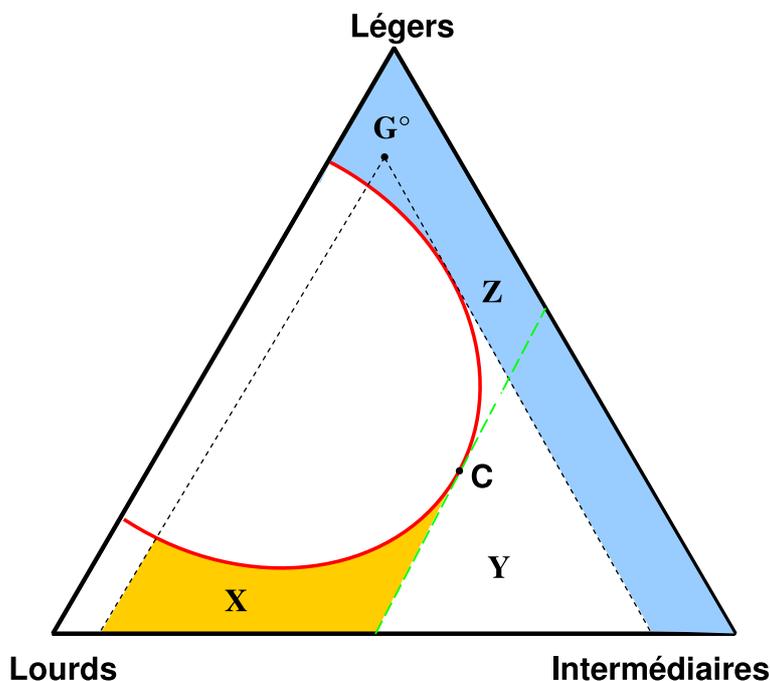


FIGURE V.58 – Zone de miscibilité avant des fluides L° et G°

Si L° appartient à la zone X, il y a miscibilité avant partielle, si L° appartient à la zone Y, il y a miscibilité avant totale, si L° appartient à la zone Z, il y a miscibilité directe.

Miscibilité arrière

Lorsque le gaz G° est plus riche en constituants intermédiaires que le liquide L° , se met en place un mécanisme de **miscibilité arrière**¹⁰. Ce mécanisme est complètement similaire au mécanisme de miscibilité avant si ce n'est que le gaz et le liquide ont des rôles inversés. La miscibilité se produit alors à l'arrière du réservoir. Ce cas est illustré sur les figures V.59 et V.60. On constate donc qu'au cours du temps, la composition de la phase liquide s'enrichit en composés intermédiaires et se rapproche de la composition de la phase gaz G° . Comme précédemment, la pression minimale de miscibilité est la première pression à laquelle on observe une miscibilité totale entre le gaz G° et le liquide L'_f à l'arrière du réservoir.

9. *vaporizing gas drive* ou *frontal miscibility* en anglais

10. *condensing gas drive* ou *rear miscibility* en anglais.

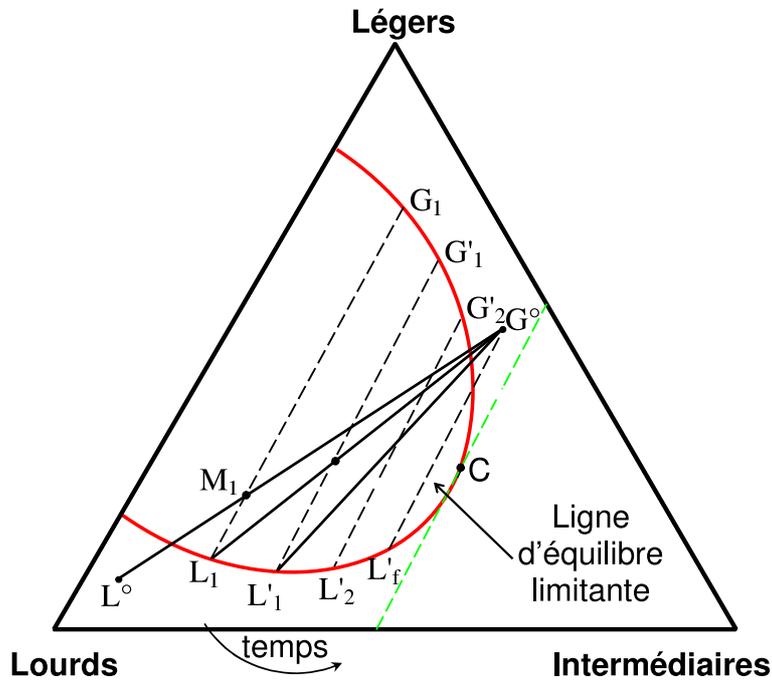


FIGURE V.59 – Miscibilité dynamique arrière partielle des fluides L° et G° : $P < MMP$.

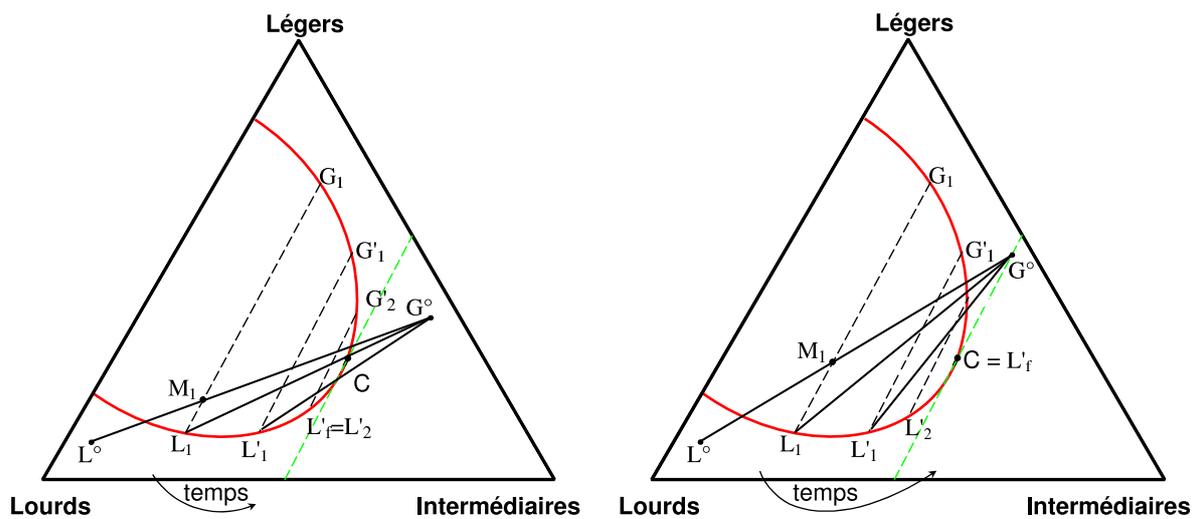


FIGURE V.60 – A gauche : miscibilité dynamique arrière totale à $P > MMP$. A droite : $P = MMP$.

Le schéma ci-après permet de conclure sur la miscibilité arrière du mélange L°/G° suivant la position du point G° dans le diagramme ternaire.

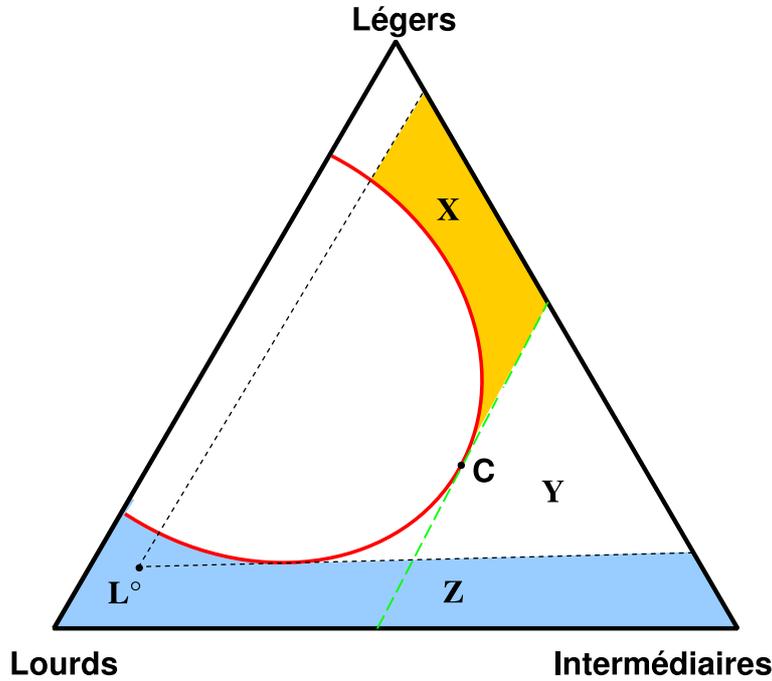


FIGURE V.61 – Zone de miscibilité arrière des fluides L° et G°

Si G° appartient à la zone X, il y a miscibilité arrière partielle, si G° appartient à la zone Y, il y a miscibilité arrière totale, si G° appartient à la zone Z, il y a miscibilité directe.

Calcul de MMP pour les systèmes ternaires

Dans le paragraphe traitant de la modélisation des fluides pétroliers par PPR78, seules des données de *MMP* sur des systèmes ternaires sont présentées.

Pour les systèmes ternaires, la *MMP* peut être calculée à partir de l'algorithme dit **mono-cellule** :

On se place à une pression inférieure à la pression *FCMP*. A l'aide d'un algorithme de flash, on calcule l'équilibre diphasique obtenu en mélangeant le brut L° avec le gaz G° . On obtient un équilibre L_1/G_1 .

- Détermination de la *MMP* par le mécanisme avant :

On calcule à présent l'équilibre diphasique obtenu en mélangeant L° et G_1 . On obtient un équilibre L_2/G_2 . On calcule alors l'équilibre diphasique entre L° et G_2 et ainsi de suite.

Si on constate après un grand nombre i d'itérations que l'équilibre L_i/G_i est identique à l'équilibre L_{i-1}/G_{i-1} , alors on a convergé sur une ligne d'équilibre limitante et donc la pression est inférieure à la *MMP*.

Si au contraire, quelle que soit la quantité de gaz injectée, le mélange entre le brut L° et le gaz G_i est toujours monophasique, la pression est supérieure à la *MMP*.

On peut alors déterminer par dichotomie, la valeur de la *MMP* par le mécanisme avant.

- Détermination de la *MMP* par le mécanisme arrière :

On calcule l'équilibre diphasique obtenu en mélangeant G° et L_1 . On obtient un équilibre L'_2/G'_2 . On calcule alors l'équilibre diphasique entre G° et L'_2 et ainsi de suite.

Comme précédemment, la *MMP* par le mécanisme arrière peut être évaluée par dichotomie.

Une fois les deux *MMP* (par les mécanismes avant et arrière) connues, la vraie *MMP* est la plus petite des deux pressions. L'autre est la *FCMP*.

Conclusion

Pour les systèmes ternaires, il existe deux types de mécanismes possibles lors de l'injection d'un gaz dans un gisement : soit une miscibilité avant (la plus fréquente), soit une miscibilité arrière (plus rare).

Dans le cas général, il existe 2^{n_c-2} mécanismes possibles pour un mélange de n_c constituants.

N.B. : Pour un système binaire, il n'existe qu'un seul mécanisme possible. La *MMP* et la *FCMP* sont confondues au niveau du point critique de mélange.

Bibliographie

- [1] J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 224(2) (2004) 285–304.
- [2] J.-N. JAUBERT, S. VITU, F. MUTELET, J.-P. CORRIOU, Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds, *Fluid Phase Equilibria* 237(1-2) (2005) 193–211.
- [3] S. VITU, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds, *Fluid Phase Equilibria* 243(1-2) (2006) 9–28.
- [4] S. VITU, R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Predicting the phase equilibria of CO_2 + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method), *Journal of Supercritical Fluids* 45(1) (2008) 1–26.
- [5] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method), *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(6) (2008) 2033–2048.
- [6] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the Hydrogen Sulfide group to the PPR78 model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2008) DOI : 10.1021/ie800799z.
- [7] R. PRIVAT, J.-N. JAUBERT, F. MUTELET, Addition of the sulfhydryl group ($-SH$) to the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method), *Journal of Chemical Thermodynamics* 40(9) (2008) 1331–1341.
- [8] B. POLING, J. PRAUSNITZ, J. O'CONNELL, *The properties of gases and liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, USA, 2001.
- [9] L. CONSTANTINOU, R. GANI, New group contribution method for estimating properties of pure compounds, *AIChE Journal* 40 (1994) 1697–1710.
- [10] L. CONSTANTINOU, R. GANI, J. O'CONNELL, Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 103 (1995) 11–22.
- [11] J. ACOSTA, E. HEVIA, S. LEIPZIGER, Dew and bubble point measurements for carbon dioxide-propane mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 304–309.
- [12] J. PARIKH, R. BUKACEK, L. GRAHAM, S. LEIPZIGER, Dew and bubble point measurements for a methane-ethane-propane mixture, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 301–303.
- [13] W. HAYNES, Measurements of orthobaric-liquid densities of multicomponent mixtures of LNG components (N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $CH_3CH(CH_3)CH_3$, C_4H_{10} , $CH_3CH(CH_3)C_2H_5$ and C_5H_{12}) between 110 and 130 K, *J. Chem. Thermodynamics* 14 (1982) 603–612.
- [14] L. YARBOROUGH, L. SMITH, Solvent and driving gas compositions for miscible slug displacement, *Society of Petroleum Engineers Journal* 10(3) (1970) 298–310.

- [15] P. DAVIS, A. BERTUZZI, T. GORE, F. KURATA, The phase and volumetric behavior of natural gases at low temperatures and high pressures, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers 201(Tech. Publ. No. 3917) (1954) 37–43.
- [16] J. OSCARSON, B. SAXEY, Measurement of Total Fraction Condensed and Phase Boundary for a Simulated Natural Gas, Gas Processors Association, Research Report RR-56.
- [17] C. JARNE, S. AVILA, S. BIANCO, E. RAUZY, S. OTÍN, I. VELASCO, Thermodynamic properties of synthetic natural gases. 5. dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water and with water and methanol : measurement and correlation, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 209–217.
- [18] J. ZHOU, P. PATIL, S. EJAZ, M. ATILHAN, J. HOLSTE, K. HALL, (p, V_m, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automatic isochoric apparatus, J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 1489–1494.
- [19] M. GONZALEZ, A. LEE, Dew and bubble points of simulated natural gases, J. Chem. Eng. Data 13(2) (1968) 172–176.
- [20] M.-X. GU, Q. LI, S.-Y. ZHOU, W.-D. CHEN, T.-M. GUO, Experimental and modeling studies on the phase behavior of high H_2S -content natural gas mixtures, Fluid Phase Equilibria 82 (1993) 173–182.
- [21] M. JENSEN, P. UNGERER, B. DE WEERT, E. BEHAR, Crystallisation of heavy hydrocarbons from three synthetic condensate gases at high pressure, Fluid Phase Equilibria 208 (2003) 247–260.
- [22] F. GOZALPOUR, A. DANESH, A. TODD, D.-H. TEHRANI, B. TOHIDI, Vapour-liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15 – 383.15 K, Fluid Phase Equilibria 26 (2003) 95–104.
- [23] V. RUFFIER-MERAY, P. UNGERER, B. CARPENTINIER, J.-P. COURCY, Fractionation of hydrocarbons between oil and gas phases, Revue de l’institut français du pétrole 53 (1998) 379–390.
- [24] P. UNGERER, B. FAISSAT, C. LEIBOVICI, H. ZHOU, E. BEHAR, G. MORACCHINI, J.-P. COURCY, High pressure-high temperature reservoir fluids : investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon, Fluid Phase Equilibria 111 (1995) 287–311.
- [25] T. AL-SAHHAFF, R. AL-AMEERI, S. HAMAM, Bubble point measurements for the ternary system : Carbon dioxide, cyclohexane and naphthalene, Fluid Phase Equilibria 53 (1989) 31–37.
- [26] A. FENGHOUR, J. TRUSLER, W. WAKEHAM, Densities and bubble points of ternary mixtures of methane, *n*-butane and *n*-hexadecane and quaternary mixtures of methane, *n*-butane, *n*-heptane and *n*-hexadecane, Fluid Phase Equilibria 182 (2001) 111–119.
- [27] A. FENGHOUR, J. TRUSLER, W. WAKEHAM, Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and *n*-heptane and ternary mixtures of *n*-butane, *n*-heptane and *n*-hexadecane, Fluid Phase Equilibria 185 (2001) 349–358.
- [28] B. HAN, H. HAN, R. HU, Solubility of CO_2 in a mixed solvent of *n*-octane and *i*-octane at elevated pressures, Themochim. Acta 169 (1990) 217–221.
- [29] D. JENNINGS, R. SCHUCKER, Comparison of high-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of CO_2 or propane with nonane and C_9 alkylbenzenes, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 831–838.
- [30] D. QIU, J. FU, J. CAI, C. PENG, H. LIU, Y. HU, Vapor-liquid critical properties of multi-component mixtures containing carbon dioxide and *n*-alkanes, Fluid Phase Equilibria 248 (2006) 191–196.

-
- [31] A. SHARIATI, C. PETERS, M. MOSHFEGHIAN, Bubble point pressures of some selected carbon dioxide + synthetic C_{6+} mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 785–788.
- [32] A. SHARIATI, C. PETERS, M. MOSHFEGHIAN, Bubble point pressures of some selected methane + synthetic C_{6+} mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 280–282.
- [33] H. CRAMER, G. SWIFT, Phase behavior of carbon dioxide in admixture with n-butane, n-decane, n-butylcyclohexane, and n-butylbenzene at 344 K and approximately 9600 kPa, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 63–66.
- [34] E. TUREK, R. METCALFE, L. YARBOROUGH, R. ROBINSON Jr., Phase equilibria in CO_2 -multicomponent hydrocarbon systems : experimental data and an improved prediction technique, *Society of petroleum engineers journal* 24(3) (1984) 308–324.
- [35] D.-Y. PENG, D. ROBINSON, A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state, *AIChE Journal* 23(2) (1977) 137–144.
- [36] A. DANESH, D.-H. XU, A. TODD, Comparative study of cubic equations of state for predicting phase behaviour and volumetric properties of injection gas-reservoir oil systems, *Fluid Phase Equilibria* 63 (1991) 259–278.
- [37] J.-L. DARIDON, P. XANS, F. MONTEL, Phase boundary measurement on a methane + decane + multi-paraffins system, *Fluid Phase Equilibria* 117 (1996) 241–248.
- [38] F. YANG, G.-B. ZHAO, H. ADIDHARMA, B. TOWLER, M. RADOSZ, Effect of oxygen on minimum miscibility pressure in carbon dioxide flooding, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1396–1401.
- [39] H. WIESE, H. REAMER, B. SAGE, Phase equilibria in hydrocarbon systems. Phase behavior in the methane-propane-n-decane system, *J. Chem. Eng. Data* 15(1) (1970) 75–82.
- [40] J.-N. JAUBERT, Une méthode de caractérisation des coupes lourdes des fluides pétroliers applicable à la prédiction des propriétés thermodynamiques des huiles et à la récupération assistée du pétrole, Ph.D. thesis, Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille III (1993).

BIBLIOGRAPHIE

Conclusion

Nous avons développé une méthode prédictive de contributions de groupes permettant la prédiction du coefficient d'interaction binaire k_{ij} de l'équation d'état des mélanges de PENG-ROBINSON dans sa version de 1978. Dans cette approche, le coefficient k_{ij} dépend de la température du système, des groupes élémentaires présents dans les molécules et de trois propriétés physico-chimiques pour chaque corps pur présent dans le mélange : température critique, pression critique et facteur acentrique. A partir de ces quelques données, le modèle prédit le comportement de n'importe quel mélange pouvant être décrit à partir des groupes présents dans la méthode. Pour ce faire, aucun ajustement de paramètres du modèle sur des données expérimentales n'est nécessaire.

Afin de reproduire le plus précisément possible les comportements thermodynamiques des fluides pétroliers, le modèle de contributions de groupe PPR78 a été étendu aux groupes dioxyde de carbone CO_2 , diazote N_2 , sulfure d'hydrogène H_2S et sulfhydryle SH . Au total, quinze groupes ont donc été définis. Les capacités de prédiction du modèle ont été testées sur des fluides pétroliers synthétiques assez variés (bruts, gaz à condensat, gaz naturels) avec des résultats très satisfaisants.

En amont de ce travail de développement du modèle, une étude approfondie des équilibres de phases a été entreprise. Elle a donné naissance à un logiciel de tracé des diagrammes d'équilibre de phases globaux pour les systèmes binaires. Ce logiciel utilise des méthodes numériques robustes et rapides implémentées en langage Fortran. Le calcul d'un diagramme complet ne nécessite généralement pas plus d'une seconde.

Grâce à cet outil, une analyse efficace des résultats obtenus par le modèle PPR78 a pu être réalisée pendant la phase d'élaboration du modèle (i.e. pendant la phase d'ajustement des paramètres d'interaction entre groupes).

Pour conclure, on notera que le modèle PPR78 a suscité beaucoup d'intérêt jusqu'à présent. En effet, les trois premières publications dans le journal *Fluid Phase Equilibria* relatives au modèle développé sont restées parmi les plus consultées pendant plus d'un an. Enfin, ce modèle a été incorporé à la base thermodynamique des logiciels de simulation SIMULIS THERMODYNAMICS et PROSIMPLUS commercialisés par la société PROSIM.

CONCLUSION

Dans le futur, le modèle PPR78 devrait être étendu aux composés polaires tels que les alcools ou l'eau, constituants parfois rencontrés dans les procédés impliquant les fluides pétroliers. Pour ce faire, il sera très certainement nécessaire de modifier les règles de mélanges utilisées jusqu'à présent et de faire dépendre le coefficient d'interaction binaire k_{ij} non seulement de la température du mélange, mais également de sa composition.

Résumé

Résumé en français

Le développement d'un modèle thermodynamique prédictif PPR78, basé sur le concept de contributions de groupes, a été entrepris afin de pouvoir prédire avec précision, le comportement des fluides pétroliers. PPR78 utilise l'équation d'état de PENG et ROBINSON et les règles de mélange de VAN DER WAALS avec un seul coefficient d'interactions binaires k_{ij} , dépendant de la température. Cette approche est rigoureusement équivalente à l'utilisation de règles de mélange à compacité constante avec un modèle d'énergie de Gibbs molaire d'excès, g^E , de type VAN LAAR. Pour développer ce modèle, une étude approfondie des équilibres entre phases fluides des systèmes binaires a été réalisée en deux temps. Dans un premier, une étude phénoménologique permet d'éclairer sous un jour nouveau la classification proposée par VAN KONYNENBURG et SCOTT qui décrit qualitativement les comportements de ces systèmes. Dans un second temps, quelques principes généraux de calcul des diagrammes d'équilibre de phases isothermes, isobares et globaux sont exposés. L'étude de la stabilité thermodynamique globale occupe une place essentielle au sein de ces calculs. Une fois ces étapes préliminaires franchies, l'extension du modèle aux groupes CO_2 , N_2 , H_2S et sulfhydryle est réalisée. Une bonne précision du modèle est obtenue pour décrire les systèmes binaires impliquant ces quatre groupes. Enfin, le comportement des fluides pétroliers est souvent prédit avec une précision de l'ordre de l'erreur expérimentale par PPR78.

Mots-clés : équation d'état, modèle prédictif, méthode de contributions de groupes, coefficient d'interactions binaires, lieu des points critiques, stabilité, Van Konynenburg et Scott.

Résumé en anglais

A predictive thermodynamic model, based on the group contribution concept, and called PPR78, has been developed in order to be able to predict, with high accuracy, the behaviour of petroleum fluids. PPR78 uses the PENG-ROBINSON equation of state with VAN DER WAALS mixing rules and a temperature dependent binary interaction parameter k_{ij} . This method is the equivalent to the constant packing fraction mixing rules with a VAN LAAR excess Gibbs energy

RÉSUMÉ

model (g^E). To develop the model, an in-depth study on binary systems fluid phase equilibria, was carried out. It was divided into two parts. Firstly, a phenomenological study made a reappraisal of the VAN KONYNENBURG and SCOTT classification possible. Secondly, some general rules for the calculation of isothermal, isobaric and global phase equilibrium diagrams were demonstrated. It is important to note that the study of the global thermodynamic stability is essential in the calculations. Once these preliminary steps were realized, the extension of the model to the CO_2 , N_2 , H_2S and sulfhydryl groups was performed. The fluid phase behaviour of binary systems involving these four groups was accurately calculated by the PPR78 model. Finally, the properties of petroleum fluids were predicted by PPR78 with an accuracy close to the experimental uncertainty.

Keywords : equation of state, predictive model, group contribution method, binary interaction parameter, critical locus, stability, Van Konynenburg and Scott.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Xavier JOULIA, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Madame Evelyne NEAU, Professeur, Université de la Méditerranée

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PRIVAT Romain

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes
de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers"**

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 13 novembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX