

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCCEN**

**FACULTE DES SCIENCES**

**LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION  
MOLECULAIRE**



**MEMOIRE**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER  
EN CHIMIE PHYSIQUE**

*(Option : Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire)*

**Par  
Oussama KHELIDJ**

**THEME**

**Modélisation des Equilibres entre Phases aux Hautes Pressions  
à l'aide des Equations d'Etat**

Soutenu le : 18/06/2013 devant le Jury composé de :

Pr. Houcine ALLALI	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Pr. Saïd GHALEM	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Pr. Sidi Mohamed MEKELLECHE	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Pr. Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen, Algérie	Encadreur

---

# Dédicaces

---

*Quoi de plus sublime que de dédier ce mémoire à mon défunt père qui n'a ménagé aucun effort pour donner un sens à mon existence. A vrai dire, il fut ma source d'inspiration précoce, car c'est bien lui qui m'a inculqué les principes cardinaux du travail bien fait et de l'abnégation. Qu'il repose en paix et accepte de moi cette reconnaissance posthume.*

*Et toi ma chère mère, comment pourrais-je te gratifier ? N'étaient ta tendresse et tes incommensurables sacrifices, je n'aurais jamais pu accomplir, en toute aisance, ce cursus ô combien aride au sein de l'université. Je tire mes révérences et fasse que Dieu exauce tous tes vœux. Pour ne rien te cacher un tel hommage faisait déjà partie de mon ex-voto.*

*Que tous ceux qui m'ont procuré réconfort et assistance, veuillent bien accepter ma profonde gratitude.*

---

# Remerciements

---

*Je voudrais remercier mon encadreur et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Mademoiselle Latifa NEGADI, Professeur à l'UAB-Tlemcen, en tant qu'encadreur et qui fut disponible tout au long de l'élaboration de ce mémoire, elle fut une source de motivation, qu'elle soit à jamais convaincue de ma reconnaissance.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur H. ALLALI, Professeur à l'UAB-Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Toute ma gratitude aussi pour Monsieur S. GHALEM, Professeur à l'UAB-Tlemcen, et Monsieur S.M. MEKELLECHÉ, Professeur à l'UAB-Tlemcen, qui ont accepté d'examiner ce travail.*

*Finalement mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont soutenu inlassablement.*

---

# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES.....</b>	<b>8</b>
I.1 L'équation de van der Waals .....	9
I.2 Les équations d'état cubiques généralisées .....	14
I.2.1 Équation d'état de Redlich-Kwong (1949).....	14
I.2.2 Équation d'état de Soave -Redlich-Kwong (1972).....	18
I.2.3 Équation d'état de Peng-Robinson (1976).....	21
I.3 Amélioration des équations d'état cubiques .....	24
I.3.1 Variation du paramètre d'attraction $a$ avec la température .....	24
I.3.2 Autres développements.....	26
I.3.3 Translation de volumes.....	30
I.3.4 Équation Cubic Plus Association « CPA ».....	31
<b>CHAPITRE 2 : LES REGLES DE MELANGE .....</b>	<b>34</b>
II.1 Les règles de mélange classiques .....	35
II.2 Variation du paramètre d'attraction avec la composition .....	36
II.3 Règles de mélange déduites de l'enthalpie libre d'excès ( $g^E$ ).....	38

**CHAPITRE 3 : MODELISATION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES AUX HAUTES PRESSIONS A L'AIDE DES EQUATIONS D'ETAT** ..... 44

III.1 Conditions thermodynamiques des équilibres liquide–vapeur.... 45

III.1.1 Degré de liberté.....45

III.1.2 La règle de phase .....46

III.1.3 La formule de Clapeyron et expressions dérivées .....46

III.1.4 La condition d'équilibre liquide – vapeur.....48

III.2 Azéotropie ..... 49

III.3 Présentation du logiciel SPECS ..... 52

III.3.1 Contexte et développement.....52

III.3.2 Présentation du logiciel.....52

III.3.3 Organigramme et structure du logiciel .....53

III.3.4 Exemples et résultats.....55

III.3.5 Conclusion .....56

III.4 Calculs des équilibres liquide – vapeur à l'aide des équations d'état cubiques ..... 57

**CONCLUSION** ..... 76

**BIBLIOGRAPHIE**..... 79

---

# Introduction Générale

---

Pour la conception et l'optimisation des processus chimiques à haute pression, et les opérations de séparation, les informations sur les équilibres entre phases à haute pression et solubilités sont essentielles. La simulation de réservoirs de pétrole, la récupération assistée du pétrole, le captage et le stockage, le transport et le stockage de gaz naturel, les cycles de réfrigération et les pompes à chaleur, et l'étude des processus géologiques sont d'autres exemples de la nécessité de l'étude et la compréhension des équilibres entre phases à haute pression.

L'intérêt pour les applications anciennes et nouvelles des fluides supercritiques, comme l'extraction, la formation de particules, l'imprégnation et la teinture, le nettoyage, la réaction, la chromatographie de moulage par injection, extrusion, et de fabrication de puces électroniques, ainsi que l'intérêt dans les liquides ioniques et des solvants "verts", conduit à une poursuite de l'augmentation du nombre de publications concernant haute les diagrammes d'équilibres aux hautes pressions.

Il existe plusieurs méthodes permettant l'obtention d'informations sur les diagrammes de phases de mélanges de fluides ; La mesure directe des données des équilibres entre phases demeure une source importante d'information mais qui reste difficile et coûteuse. Il existe plusieurs articles rapportant les techniques expérimentales. Ces informations sur les données expérimentales d'équilibre sont importantes, même si les modèles thermodynamiques sont utilisées pour calculer le comportement des phases d'un mélange.

Les modèles thermodynamiques peuvent aider à réduire le nombre de données expérimentales nécessaires pour un problème de conception spéciale, mais très souvent, au moins une partie des points expérimentaux sont nécessaires pour ajuster les paramètres d'interaction du modèle.

Des revues d'équilibres entre phases à haute pression ont été publiées par plusieurs auteurs. Certains travaux portent sur des propriétés particulières telles la solubilité de certaines substances dans le dioxyde de carbone supercritique, par exemple, Bartle et al. pour les solides et les liquides, Gücli-Ustundag et Temelli pour les lipides, et Higashi et al. pour les composés à hauts points d'ébullition, ou pour un système binaire spécifique, comme Diamond et Akenfiev sur le mélange (eau + dioxyde de carbone). D'autres revues concernent les équilibres entre phases à hautes pressions qui ont été publiées dans des périodes spécifiques. Par exemple, Knapp et al. couvrant

1900-1980, Fornari et al. couvrant 1978-1987, Dohrn et Brunner portant sur 1988-1993, et Christov et Dohrn couvrant les périodes 1994-1999, 1999-2004.

Une synthèse des données publiées montre, qu'au cours des 25 dernières années, une augmentation continue quasi linéaire des articles publiés par an en raison de l'intérêt que représentent pour les équilibres entre phases à hautes pressions.

Parmi les outils utilisés dans la compréhension des diagrammes entre phases à hautes pressions, divers modèles et/ou équations d'état sont utilisées.

Les équations d'état permettent de caractériser l'état d'un fluide et constituent l'outil de base de l'étude des propriétés de gaz ou de liquides purs, ou de leurs mélanges, voire même des mélanges les plus complexes. L'équation d'état, dans sa forme usuelle, est une fonction mathématique qui relie les variables d'état d'un gaz : P, V, T et n. Elle prend la forme générale suivante :

$$f(P, V, T, n) = 0$$

L'avantage de cette dernière est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses.

En 1873, van der Waals a proposé la première équation d'état capable de prédire la coexistence liquide-vapeur. A partir de cette dernière, les équations d'état cubiques ont été le sujet fréquent de la recherche active.

Plusieurs équations d'état cubiques ont été proposées pour décrire le comportement de phases et les propriétés thermodynamiques des composés purs et de leurs mélanges. A cause de leur simplicité et leur précision, les équations d'état cubiques sont les équations d'état les plus fréquemment utilisées pour la conception et l'étude des procédés chimiques à l'aide des ordinateurs. En effet, la précision des calculs des équilibres liquide-vapeur dépend de la précision des calculs de pressions de vapeur des composés purs et de la forme fonctionnelle des règles de mélange. L'approche des équations d'état cubiques a été appliquée avec succès aux systèmes contenant seulement les composés non polaires et légèrement polaires.

Les équations d'état cubiques peuvent décrire correctement les composés purs. Un succès remarquable a été réalisé par plusieurs auteurs dans le développement de la fonction généralisée dépendante du facteur acentrique et de la température du paramètre d'attraction.

Il existe une grande variété d'équations d'état de forme cubique incluant un nombre plus ou moins important de paramètres. On mentionnera l'usage courant de certaines d'entre elles en ingénierie pétrolière du fait de leur simplicité et de la rapidité de calcul qui en découle :

- l'équation de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949);
- l'équation de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972);
- l'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976);
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Rauzy-Peneloux (Peneloux et al., 1982);
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Stryjek-Vera (Peneloux et al., 1982).

L'intérêt des équations cubiques, appréciées par leur simplicité d'utilisation, réside dans leur capacité à restituer correctement les équilibres liquide-vapeur.

L'objectif étant d'obtenir des résultats satisfaisants pour des mélanges avec un nombre quelconque de constituants en utilisant des informations dérivées exclusivement des constituants purs et des résultats expérimentaux de mélanges binaires.

Une règle de mélange performante doit permettre à l'équation d'état de prédire correctement des équilibres liquide-vapeur de mélanges incluant des composés polaires, des composés formant des liaisons hydrogène, des substances très différentes physiquement ou chimiquement ou encore des mélanges électrolytiques.

Les règles de mélange affectent autant, si ce n'est plus, la qualité des résultats que la forme de l'équation d'état proprement dite.

Le gain obtenu au niveau des corps purs par l'apport de paramètres supplémentaires au sein des équations d'état conduit généralement à une détérioration de la représentation lorsque l'on s'intéresse aux propriétés des mélanges. Ceci explique pourquoi, malgré leurs insuffisances constatées, les équations d'état cubique à deux paramètres telle que l'équation de Soave (1972) ou celle de Peng-Robinson (1976) sont encore les plus employées pour la représentation des équilibres de phase.

Les équations d'état sont utilisées tout spécialement pour tenir compte de l'influence du paramètre pression sur le comportement thermodynamique des corps purs et des mélanges par l'adjonction de règles de mélange.

On distingue trois types de règles de mélange : les règles de mélange internes, externes et les règles de mélanges dites d'énergie d'excès ( $G^E$ ). Ces dernières sont des règles de mélange basées sur des expressions d'énergie libre de Gibbs. Les règles de mélange externes combinent les propriétés critiques de chaque constituant sous la forme de propriétés pseudocritiques du mélange global ainsi assimilé à un corps unique. Leur utilisation étant moins fréquente en pratique, nous ne nous étendrons pas sur ces règles.

Les divers paramètres de l'équation sont corrélés aux paramètres analogues relatifs aux corps purs, et à chaque paramètre correspond une règle de mélange de structure différente. En outre, chaque équation dispose de ses propres règles de mélange internes. Pour les équations d'état de forme cubique dans lesquelles figurent les deux paramètres  $a$  et  $b$  liés respectivement aux termes d'attraction et de répulsion, on peut employer les lois de composition dites classiques.

Les paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}$ , ajustés sur des données expérimentales de mélanges à deux constituants, sont destinés à améliorer la qualité de restitution des équilibres liquide-vapeur des mélanges. Ces règles de mélange de type van der Waals sont probablement les plus largement utilisées bien qu'elles soient limitées aux mélanges non polaires ou faiblement polaires.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les diagrammes de phases à hautes pressions en termes d'équations d'état cubiques. Notre choix s'est porté sur des mélanges binaires. Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

a- Dans le premier chapitre, nous avons présenté toutes les équations d'état cubiques dérivées du concept de van der Waals. Il s'agit des équations de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976), ainsi que des modifications, CPA, .....

b- Dans le second chapitre, nous avons passé en revue les principales règles de mélange utilisées dans la littérature. Il s'agit des règles classiques (appliquées aux équations d'état) et celles appliquées aux modèles empiriques et/ou semi empiriques (modèles d'enthalpie libre).

c- Le chapitre III comportera les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à hautes pressions pour les systèmes suivants :

1. CO<sub>2</sub> (1) + 1-Butanol (2)
2. CO<sub>2</sub> (1) + 1-Hexanol (2)
3. CO<sub>2</sub> (1) + 2-Propanol (2)
4. CO<sub>2</sub> (1) + Acétone (2)
5. CO<sub>2</sub> (1) + Acide acétique (2)
6. CO<sub>2</sub> (1) + Benzène (2)
7. CO<sub>2</sub> (1) + Cyclohexane (2)
8. CO<sub>2</sub> (1) + Ethanol (2)
9. CO<sub>2</sub> (1) + Méthanol (2)
10. CO<sub>2</sub> (1) + Acétate de méthyle (2)
11. CO<sub>2</sub> (1) + Naphtalène (2)
12. CO<sub>2</sub> (1) + n-Hexane (2)
13. N<sub>2</sub> (1) + n-Nonane (2)
14. N<sub>2</sub> (1) + n-Pentane (2)
15. n-Hexane (1) + 1-Propanol (2)
16. n-Hexane (1) + 2-Propanol (2)

17. n-Hexane (1) + Ethanol (2)

18. Propane (1) + Méthanol (2)

19. Propane (1) + Ethanol (2)

20. CO<sub>2</sub> (1) + Styrène (2)

Les résultats obtenus à l'aide des différentes équations d'état aux données expérimentales disponibles dans la littérature ou mesurées par les membres de notre groupe.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

# Chapitre 1

---

## Les équations d'état cubiques

---

## I.1 L'équation de van der Waals

La première équation d'état capable de prédire et représenter aussi bien les phases liquides que gazeuses a été proposée par van der Waals en 1873. Bien que celle-ci fût dérivée de manière très intuitive, elle permit de modéliser les comportements des fluides correctement d'un point de vue qualitatif. Selon les hypothèses de van der Waals, la molécule modélisée a un diamètre fini, ceci induisant qu'une partie de volume  $v$  n'est pas disponible pour les mouvements moléculaires. Ainsi, si nous considérons un système fermé à volume constant, la pression interne du fluide est produite par les collisions des molécules contre sa paroi. Cependant, le volume disponible n'est pas  $v$  mais  $v - b$ , où  $b$  est une constante caractéristique de chaque fluide appelé le co-volume (ou volume exclu). D'un autre côté, les attractions moléculaires ont tendance à contrecarrer la pression par l'augmentation de la vitesse entre molécules. La baisse de pression est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume et inversement proportionnelle au volume. Ainsi, la diminution de la pression due aux attractions intermoléculaires est de  $(-a/v^2)$ . Il est ensuite admis que le volume disponible  $(v - b)$  et la pression corrigée  $(P + a/v^2)$  obéissent à la loi des gaz parfaits. (Sengers J. V., Kayser R. F., Peters C. J., White Jr H. J. (2000). Equation of state for fluids and fluid mixtures Vol5. IUPAC – Elsevier).

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{I. 1})$$

Ceci amène une équation d'état à deux termes pour la pression :

$$P = \left(\frac{RT}{v - b}\right) - \left(\frac{a}{v^2}\right) \quad (\text{I. 2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partie répulsive : } P_{\text{rép}} = \frac{RT}{v - b} \\ \text{Partie attractive : } P_{\text{att}} = -\frac{a}{v^2} \end{array} \right.$$

correspondant respectivement aux contributions répulsives et attractives à la pression. Bien que les termes originaux de van der Waals ne représentent pas quantitativement les réelles forces répulsives et attractives, il est prouvé que le concept même de séparation de ces termes dans les équations d'état est extrêmement pertinent pour représenter les propriétés des fluides. D'ailleurs, il s'agit de la pierre angulaire de la théorie de van der Waals généralisée (Sengers et al., 2000).

L'équation originale de van der Waals a deux caractéristiques importantes qui la rendent très pratique à calculer. Premièrement, elle peut être réécrite sous la forme d'un polynôme du troisième degré en volume (d'où le nom d'équation cubique), donc analytiquement facile à résoudre pour calculer les densités. C'est pourquoi le terme « cubique » a été retenu dans les développements qui ont suivi. Deuxièmement, les deux paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être ajustés sur des données expérimentales. Ils peuvent également être déterminés d'après les coordonnées du point critique du fluide étudié défini par les deux équations définissant ce point caractéristique.

Au point critique, l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale. D'où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{I. 3})$$

Après de simples manipulations algébriques, les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être déduites et sont fonction de la température  $T_c$  et pression  $P_c$  critiques du fluide considéré.

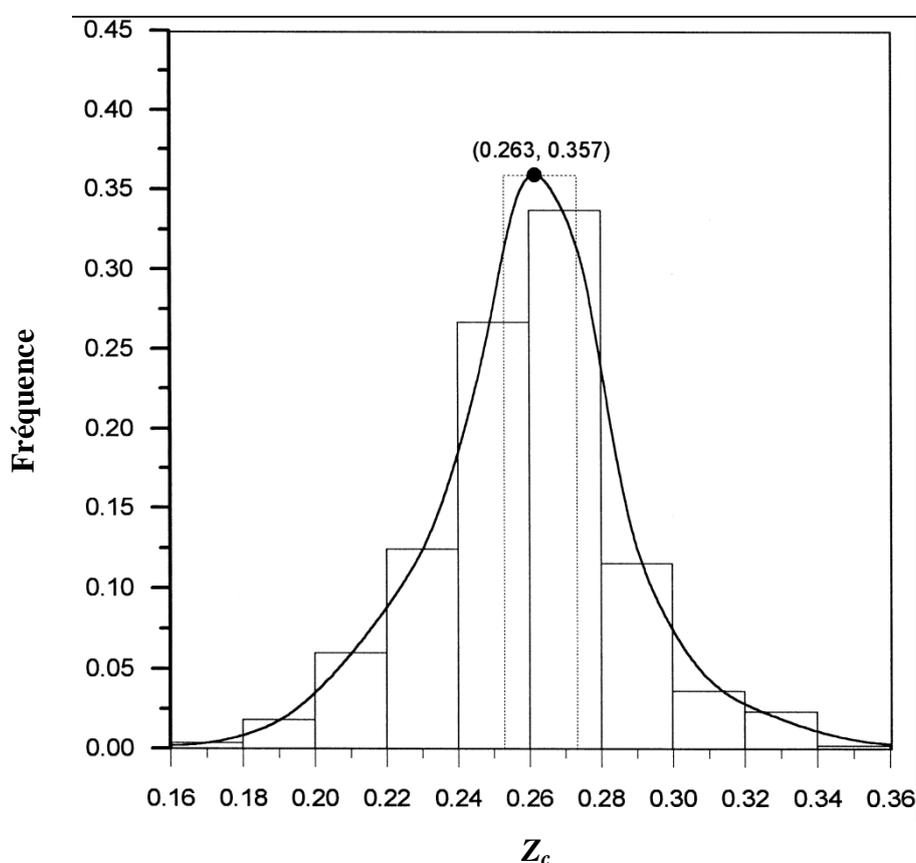
$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{I. 4})$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{I. 5})$$

Les valeurs numériques des paramètres adimensionnels  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ , et du facteur de compressibilité critique étant :

$$\Omega_a = \frac{27}{64}, \quad \Omega_b = \frac{1}{8} \quad \text{et} \quad Z_c = \frac{3}{8} \quad (\text{I. 6})$$

L'équation de van der Waals permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif. En revanche, cette théorie implique une prédiction du facteur de compressibilité critique constant quel que soit le fluide, ce qui n'est pas le cas dans la réalité (valeur moyenne de 0.263, cf. figure I.1). Ainsi le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué.



**Figure I.1 :** Distribution du facteur de compressibilité critique expérimental de plus de 555 substances, (Ji et al., 1998).

Après van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyés sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

Les équations d'état issues de la théorie de van der Waals peuvent être divisées en deux grandes familles :

- Le premier type regroupe les équations d'état cubiques issues de la théorie de fluide de van der Waals. Ces modèles conservent le terme répulsif de van der Waals et modifient de façon empirique le terme attractif.
- La seconde catégorie regroupe l'ensemble des équations basées sur les théories des fluides et sur les résultats de la thermodynamique statistique. Ces équations, beaucoup plus complexes par leur structure, reposent sur des bases théoriques plus rigoureuses.

De nombreuses modifications ont été apportées à l'équation de van der Waals pour améliorer le terme attractif. Le Tableau (I.1) en répertorie quelques unes parmi les plus utilisées.

**Tableau I.1** : Modification du terme attractif de l'équation van der Waals.

Equation	Terme attractif
Redlich-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$
Soave (SRK) (1972)	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen (1980) (Sendler, 1994)	$\frac{a(T)}{V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c}$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2}$
Harmens-Knapp (1980)	$\frac{a(T)}{V^2 + Vcb - (c-1)b^2}$
Kubic (1982)	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Paterl-Teja (PT) (1982)	$\frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)}$
Adachi et al. (1983)	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera (SV) (1986a)	$\frac{a(T)}{(V^2 + 2Vb - b^2)}$
Yu et Lu (1987)	$\frac{a(T)}{V(V+c) + b(3V+c)}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987)	$\frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - (bc + d^2)}$
Schwartzentruber et Renon (1989)	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

## I.2 Les équations d'état cubiques généralisées

Dans les années soixante-dix, l'expression de l'attraction dans les équations dérivées de van der Waals a été améliorée par différents auteurs afin de modéliser plus fidèlement les équilibres liquide – vapeur. Malgré toutes les améliorations apportées, trois équations ont fait référence dans le domaine pétrolier : l'équation de Redlich-Kwong (RK) en 1949, puis de Soave-Redlich-Kwong (SRK) en 1972 et enfin celle de Peng-Robinson en 1976. Nous présenterons ces trois modèles ainsi que leurs forces et leurs faiblesses.

### I.2.1 Équation d'état de Redlich-Kwong (1949)

Introduit en 1949, ce modèle tient compte de l'évolution thermique du terme attractif. Redlich établit qu'il n'y avait aucune base théorique particulière mais plutôt une modification empirique du modèle de van der Waals.

L'équation proposée par Redlich et Kwong (1949) est représentée par :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v + b)} \quad (\text{I. 7})$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{I. 8})$$

L'équation d'état de Redlich-Kwong peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{I. 10})$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (\text{I. 11})$$

et, comme pour l'équation de van der Waals le covolume  $b$  garde la même expression (cf. (I.5)).

Les paramètres  $\Omega_a$  et  $\Omega_b$  sont déduits des spécifications critiques (c'est vrai pour toutes les équations présentées par la suite) :

$$\Omega_a = 0.42748 \quad \Omega_b = 0.086640 \quad Z_c = \frac{1}{3} \quad (\text{I. 12})$$

Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Redlich-Kwong a une forme cubique en posant

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{I. 13})$$

Démonstration de l'équation (I.13)

Equation de Redlich-Kwong :

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

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

$$P = \frac{RTv^2 + RTbv - av + ab}{v^3 + bv^2 - bv^2 - b^2v}$$

$$Pv^3 - Pb^2v = RTv^2 + RTbv - av + ab$$

$$Pv^3 - RTv^2 + av - RTbv - Pb^2v - ab = 0 \quad \dots\dots\dots(*)$$

On sait que :

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

On remplace  $v$  dans l'équation (\*) :

$$Z^3 \frac{R^3T^3}{P^2} - Z^2 \frac{R^3T^3}{P^2} + Z \frac{RT}{P} a - Z \frac{R^2T^2}{P} b - ZRTb^2 - ab = 0$$

Divisant cette équation par :

$$\frac{R^3T^3}{P^2}$$

On obtient :

$$Z^3 - Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2} Z - \frac{bP}{RT} Z - \left(\frac{bP}{RT}\right)^2 Z - \frac{P^2}{R^3T^3} ab = 0$$

Posant :

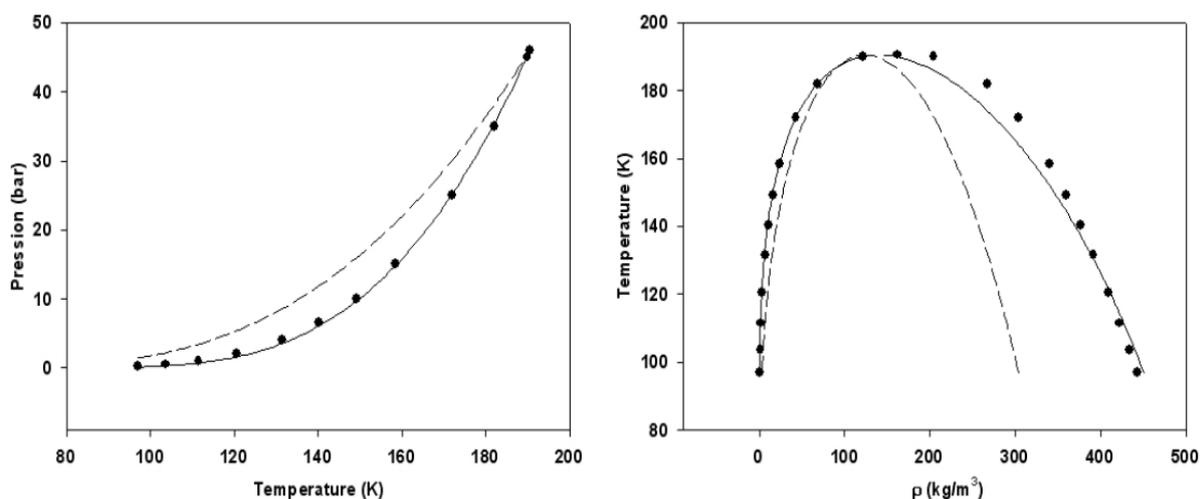
$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

On aboutit à l'équation :

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

La prise en compte de l'attraction en fonction de la température augmente considérablement la précision des modélisations d'équilibres liquide – vapeur des molécules simples. Afin d'illustrer ce propos, les courbes de pression saturante du méthane calculées par Redlich-Kwong sont comparées aux valeurs expérimentales et à celles estimées par l'équation de van der Waals.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure I.2, le modèle de R edlich-Kwong est beaucoup plus adapt e que le modèle de van der Waals. Ce dernier est qualitatif, c'est-à-dire qu'il ne fait que rendre compte des tendances des variations de la pression et des densités en fonctions de la température. Au contraire, le modèle RK permet une modélisation plus précise : les valeurs des pressions et densités calculées le long de la courbe de vapeur saturante sont proches des valeurs obtenues expérimentalement.



**Figure I.2 :** Modélisation de la vapeur saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (droite) du méthane avec les modèles van der Waals (---) et Redlich-Kwong (—), comparée aux données expérimentales (•) (IUPAC).

Ce modèle empirique bas e sur la théorie de van der Waals a l'avantage de considérer les forces attractives comme étant une fonction de la température. C'est la première équation d'état qui permet de faire des modélisations quantitatives et d'améliorer les calculs de pressions de saturation ainsi que la densité des liquides. Toutefois, les erreurs statistiques du modèle sont importantes et il est limit e aux molécules simples. Ceci étant, ce modèle va ouvrir la voie pour de nouvelles améliorations (plus de 110 équations seront basées sur R-K) portant notamment sur la thermo dépendance de l'attraction.

## I.2.2 Équation d'état de Soave -Redlich-Kwong (1972)

Parmi ce grand nombre d'améliorations basées sur le modèle RK, celle de l'ingénieur italien Giorgio Soave se détache particulièrement. C'est le modèle de Soave-Redlich-Kwong (SKR). La fonction attractive ( $a/T^{0.5}$ ) est remplacée par une formulation beaucoup plus complexe faisant intervenir un nouveau paramètre : le facteur acentrique  $\omega$  (défini et introduit par Pitzer).

L'idée d'introduire le facteur acentrique dans la partie attractive de l'équation d'état a initialement été suggérée par Wilson (1960), mais il faudra attendre Soave pour la populariser.

### I.2.2.1 La notion de facteur acentrique

Les équations vues précédemment sont basées sur l'hypothèse que les molécules sont sphériques. Ceci est certes vrai pour les gaz rares comme l'argon et le krypton où la molécule est constituée uniquement d'un seul atome, mais faux pour la plupart des molécules notamment celles rencontrées dans les fluides géologiques comme les hydrocarbures (à l'exception du méthane), l'eau, le dioxyde de carbone. Le facteur acentrique de Pitzer permet de rendre compte de l'écart à la sphéricité des molécules. La définition du facteur acentrique vient d'une simple constatation : pour les gaz rares, la pression de vapeur saturante réduite ( $P_r^{sat} = P/P_c$ ) vaut approximativement 0.1 pour une température réduite ( $T_r = T/T_c$ ) de 0.7. Ce sont des fluides simples monoatomiques, alors que pour les autres gaz,  $P_r^{sat}$  est inférieure à 0.1 pour  $T_r = 0.7$ . Le facteur acentrique, noté  $\omega$ , est défini par la relation suivante :

$$\omega = \log_{10}(P_r^{sat})_{fluidesimpleT_r=0.7} - \log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (\text{I. 14})$$

or, pour les fluides simples,  $P_r^{sat} = 0.1$  pour  $T_r = 0.7$ , ainsi :

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{I. 15})$$

### I.2.2.2 La fonction d'attraction de Soave

La fonction d'attraction de Soave faisant intervenir le facteur acentrique est appelée fonction  $\alpha$ . Or, comme stipulé précédemment, le paramètre d'attraction ne dépendait que de  $T_c$  ou  $P_c$ , c'est-à-dire uniquement du point critique et non de la gamme de température du domaine biphasique.

En 1972, Soave a introduit la fonction  $\alpha$  suivante afin d'améliorer le calcul des volumes des phases vapeur et liquide de certains fluides en vue de modéliser leurs tensions de vapeur :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{I. 16})$$

$$m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2 \quad (\text{I. 17})$$

Avec :

$$M_0 = 0.48, \quad M_1 = 1.574, \quad M_2 = -0.176 \quad (\text{I. 18})$$

La fonction  $m$  (cf. (I.17)) est donc uniquement dépendante de la molécule considérée par le biais du facteur acentrique.

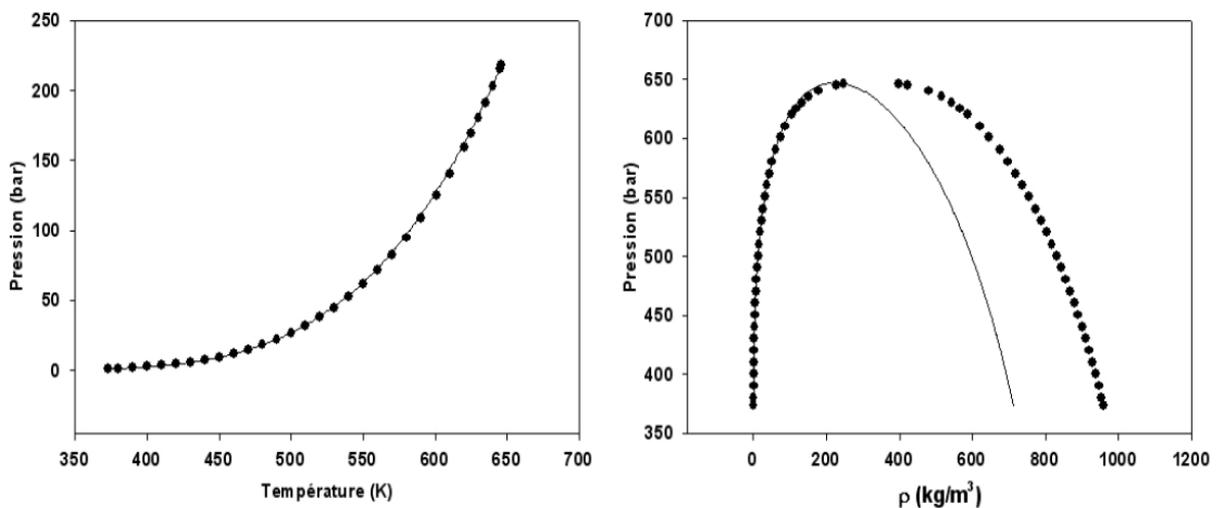
Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Soave-Redlich-Kwong a la forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{I. 19})$$

La valeur de  $\Omega_a$  reste inchangée (la même que celle dans l'équation de Redlich-Kwong). L'équation de Soave-Redlich-Kwong conserve la même valeur du facteur de compressibilité critique ( $Z_c = 1/3$ ) qui reste donc trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales constatées.

Dans la mesure où le terme attractif a été optimisé sur les phases vapeurs afin de modéliser au mieux les tensions de vapeur, et qu'il intègre le facteur acentrique, la pression des équilibres liquide – vapeur modélisée par SRK a une précision acceptable.

La figure I.3 présente la prédiction des pressions de saturation et des densités le long de la courbe de coexistence liquide – vapeur pour l'eau pure avec le modèle SRK. Les paramètres de l'équation n'ont pas été ajustés : ils sont déduits des paramètres critiques expérimentaux de l'eau ( $T_c = 647.4K$ ,  $P_c = 221bar$ ,  $\omega = 0.344$  - Assael 1996).



**Figure I.3 :** Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide vapeur (droite) de l'eau pure avec le modèle SRK (—), comparée aux données expérimentales (•) issue de NIST.

Nous pouvons clairement nous rendre compte que le modèle est inadapté pour la phase liquide (densités élevées). En revanche, la phase vapeur est très bien modélisée, tout comme la pression de saturation.

Le modèle de SRK est une amélioration importante du modèle de Redlich-Kwong dans le sens où il intègre une fonction attractive améliorée tenant compte de la géométrie de la molécule. Les prédictions obtenues sont de précisions nettement supérieures au modèle RK. Ce modèle, mis au point pour reproduire les tensions de vapeur, est ainsi très efficace pour le calcul des pressions de saturation et les volumes gazeux pour beaucoup de molécules. De plus la résolution de cette équation est aisée la rendant très prisée dans l'industrie pétrolière. En revanche, le calcul des volumes molaires de la phase liquide n'est toujours pas vraiment satisfaisant.

### I.2.3 Équation d'état de Peng-Robinson (1976)

En 1976, Peng et Robinson reprennent les travaux de Soave afin d'améliorer l'équation SRK, notamment la prédiction des volumes en phase liquide. La forme de la fonction  $\alpha(T_r)$  reste identique à celle proposée par Soave, en revanche, la formulation de la fonction faisant intervenir le facteur acentrique (équation I.17) est différente. Ceci est dû au fait que Peng et Robinson ont optimisé cette fonction sur l'ensemble de la courbe d'équilibre liquide – vapeur expérimentale, tandis que Soave le fit seulement au point critique et à la pression de saturation pour  $T_r = 0.7$ , selon les valeurs du facteur acentrique. La formulation du terme  $a(T)$  de l'équation Peng-Robinson est donnée par l'équation I.20 :

$$a(T) = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (\text{I. 20})$$

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (\text{I. 21})$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 22})$$

La nouvelle équation d'état proposée par Peng et Robinson en modifiant la dépendance en volume de la partie attractive est la suivante :

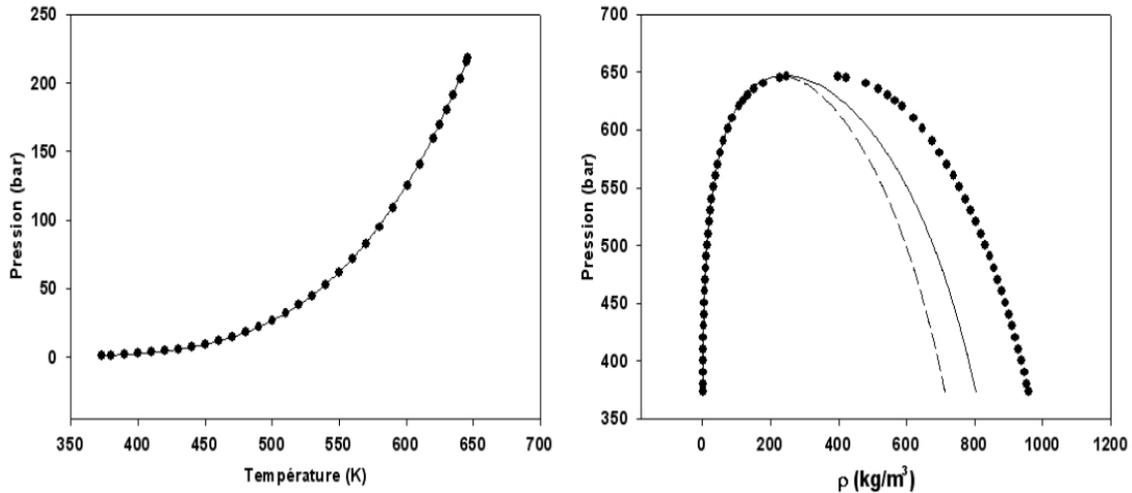
$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{I. 23})$$

Et sous forme cubique :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{I. 24})$$

Le facteur de compressibilité critique de l'équation Peng-Robinson ( $Z_c = 0.307$ ) est mieux estimé que celui de Redlich-Kwong ( $Z_c = 0.333$ ), mais reste encore surestimer par rapport aux valeurs observées expérimentalement.

Reprenons l'étude de la reproduction des propriétés PVT de l'eau pure le long de la courbe de saturation. La figure I.4 montre les pressions de saturation de l'eau pure et les densités à l'équilibre liquide – vapeur en fonction de la température calculées avec l'équation de Peng-Robinson et comparées à celle de Soave-Redlich-Kwong. La méthode Peng-Robinson reproduit mieux la densité de la phase liquide que SRK, les deux méthodes reproduisant très bien la phase vapeur.



**Figure I.4 :** Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (droite) de l'eau pure avec les modèles Soave-Redlich-Kwong (---) et Peng-Robinson (—), comparée aux données expérimentales (•) issue de NIST.

L'équation d'état cubique Peng-Robinson est l'équation dérivée de la théorie de van der Waals la plus aboutie. Elle intègre correctement la fonction d'attraction de Soave tout en l'ayant optimisée sur un domaine de pression de vapeur plus large. Les volumes liquides sont mieux reproduits, notamment ceux des hydrocarbures. En revanche, la densité de l'eau en phase liquide reste mal reproduite. En effet, l'erreur statistique sur les volumes liquides le long de l'équilibre liquide – vapeur de l'eau est trois fois plus élevée pour l'eau que pour le méthane.

Ceci est dû aux hypothèses physiques de la théorie des équations de type van der Waals qui considère les molécules soumises uniquement aux interactions attractives et répulsives de van der Waals, hypothèse valide pour la plupart des hydrocarbures légers et des molécules non polaires et ne formant pas de liquide associé par liaison d'hydrogène. Les propriétés PVT des molécules polaires comme l'eau sont de ce fait mal reproduites par les équations d'état cubiques et c'est pourquoi de nombreuses modifications empiriques, détaillées plus loin, ont été élaborées, ou que de nouvelles équations basées sur la physique statistique ont vu le jour.

## I.3 Amélioration des équations d'état cubiques

Le principal défaut des équations d'état cubiques est qu'elles donnent de piètres prédictions de volumes liquides, en particulier pour les liquides associés comme l'eau. Plusieurs corrections empiriques ont été apportées afin de réduire l'imprécision des équations. Parmi ces nombreuses corrections, nous pouvons signaler celle de variation du paramètre d'attraction  $a$  avec la température, et celle de Pénéloux (1982) qui introduisit les translations de volumes.

### I.3.1 Variation du paramètre d'attraction $a$ avec la température

Il peut être essentiel de restituer avec précision les tensions de vapeur des constituants d'un mélange ; ainsi en est-il lors de l'étude du fractionnement des hydrocarbures en « C<sub>4</sub> » (butane, isobutane et butène) dont les volatilités relatives sont voisines de l'unité, et, dans ce cas, le choix d'une relation  $a(T)$  adéquate est plus important que celui d'une règle de mélange améliorée.

Si l'on dispose, pour de tels constituants, de données expérimentales de tension de vapeur précises, ou d'une expression  $P^{\sigma}(T)$  satisfaisante, alors il est possible de faire correspondre, à chaque point de la courbe de tension de vapeur expérimentale une valeur du paramètre d'attraction, et ensuite de corrélérer les résultats obtenus sous la forme d'une loi  $a(T)$  plus précise que celle proposée par Soave, mais spécifique de chaque constituant. Les principaux problèmes qui se posent concernent l'extrapolation de cette loi aux températures supérieures à la température critique, ou vers les faibles températures, et sa généralisation éventuelle afin d'en prédire les paramètres ainsi qu'il a été fait pour la relation (I.17) à l'aide du facteur acentrique.

L'extrapolation au-delà du point critique pose un problème délicat : si l'on adopte deux expressions distinctes selon le domaine de température, il faut réaliser que les calculs de l'enthalpie subiront une discontinuité si la dérivée  $da/dT$  n'est pas continue, et il en sera de même pour les capacités calorifiques si la dérivée seconde n'est pas,

elle aussi, continue. Par ailleurs on ne peut, dans le domaine sur critique, s'appuyer sur des données volumétriques qui sont, en tout état de cause, mal représentées par ces équations. Il faut cependant noter que cette difficulté majeure ne se présente que dans le cas de composés dont le domaine d'étude contient la température critique, ce qui limite leur nombre.

En ce qui concerne l'extrapolation vers les faibles températures, on se heurte à la rareté des données expérimentales permettant d'estimer les qualités des corrélations proposées.

Parmi les très nombreuses expressions qui ont été proposées, on peut citer quelques exemples.

Mathias et Copeman (1983) appliquent à l'équation d'état de Peng-Robinson la relation :

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (\text{I. 25})$$

qui se confond avec la relation originale si les paramètres  $c_2$  et  $c_3$  sont nuls ; c'est ainsi qu'elle est, du reste, appliquée en région sur critique. Les valeurs des trois paramètres sont spécifiques de la substance considérée, et il n'en a pas été tenté de généralisation. Bien entendu cette expression peut être appliquée à l'équation de Soave-Redlich-Kwong, ou à celle de van der Waals, les valeurs numériques des paramètres étant différentes.

Stryjek et Vera (1986) tout en conservant l'expression générale du terme d'attraction :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{I. 26})$$

expriment le paramètre  $\alpha$  en fonction de la température réduite :

$$\alpha = m_0 + m_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \quad (\text{I. 27})$$

le paramètre  $m_0$  étant calculé à partir du facteur acentrique, et le paramètre  $m_1$  ajusté sur les données expérimentales (Proust et Vera, 1989) ; dans le domaine « sur critique », il est considéré comme nul.

L'application au calcul des tensions de vapeur d'un grand nombre de composés, non polaires et polaires, donne de bons résultats ; il importe cependant que les valeurs des coordonnées critiques et du facteur acentrique soient identiques à celles utilisées par les auteurs.

### **I.3.2 Autres développements**

Les équations présentées dans cette section sont des améliorations empiriques des équations d'état cubiques généralisées précédentes et c'est pourquoi nous ne les détaillerons pas. Toutefois, ces développements ne sont applicables que pour certaines gammes restreintes en températures et en composés. De ce fait, ces équations sont très peu utilisées et apparaissent très rarement dans les différentes revues d'équations d'état applicables en industrie pétrolière.

#### **I.3.2.1 Équation de Schmidt-Wenzel (1980)**

Schmidt et Wenzel ont proposé une écriture généralisée pour l'ensemble des équations d'état cubiques :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{I. 28})$$

avec  $u + w = 1$  et  $w = 3\omega$

Dans cette équation, le facteur acentrique apparaît explicitement. Lorsque le facteur acentrique tend vers zéro, cette équation se résume à Redlich-Kwong, tandis que s'il tend vers 0.3, elle revient à celle de Peng-Robinson. Cette équation permet de représenter plus correctement les densités tout en conservant le caractère simple des équations à deux paramètres. La fonction décrivant les variations du paramètre d'attraction  $a$  en fonction de la température est identique à celle définie par Soave.

### I.3.2.2 Équation de Harmens-Knapp (1980)

Cette équation est de forme similaire à celle de Schmidt et Wenzel et permet de mieux reproduire les isothermes critiques et tensions de vapeur des corps purs (Dardon, 1992). Son expression est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + cbv - (c - 1)b^2} \quad (\text{I. 29})$$

Ici,  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont une fonction d'un coefficient  $\zeta_c$ , représentant le facteur de compressibilité critique calculé par l'équation d'état et est lié au facteur acentrique (les valeurs de  $\zeta_c$  étant toujours supérieures au facteur de compressibilité expérimental, conséquence nécessaire pour obtenir une bonne représentation des isothermes critiques).

De plus, Harmens et Knapp proposent également une extension empirique à deux paramètres ( $m_0$  et  $m_1$ ) de la formule de Soave :

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + m_0(1 - \sqrt{T_r}) - m_1 \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]^2 \quad (\text{I. 30})$$

### I.3.2.3 Équation de Patel-Teja (1982)

L'équation d'état de Patel et Teja est sans doute la plus appliquée, présentée sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + c(c - b)} \quad (\text{I. 31})$$

Comme on l'a noté plus haut, le facteur de compressibilité critique imposé à l'équation d'état,  $\zeta_c$ , diffère de la valeur expérimentale ; il est relié au facteur acentrique par la relation :

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (\text{I. 32})$$

Par l'intermédiaire des conditions critiques, les autres paramètres dépendent de  $\zeta_c$  ; on leur applique les relations habituelles :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{I. 33})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 34})$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{I. 35})$$

$\Omega_b$  est la plus petite racine positive de l'équation :

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (\text{I. 36})$$

$\Omega_a$  et  $\Omega_c$  se calculent par les relations :

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (\text{I. 37})$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (\text{I. 38})$$

La variation du paramètre d'attraction avec la température est contrôlée par une relation identique à celle proposée par Soave (cf. équation (I.16)), dont le paramètre  $m$  est lié au facteur acentrique (pour les substances apolaires) :

$$m = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (\text{I. 39})$$

L'équation d'état proposée par Heyen se distingue par le fait que le covolume  $b$  varie avec la température ; il est ainsi possible de représenter les volumes molaires du liquide saturé avec une bonne précision ; cependant Trebble et Bishnoi (1987) ont récemment montré qu'une telle variation pouvait induire des incohérences au niveau du calcul des capacités calorifiques.

### I.3.3 Translation de volumes

Le principe de cette amélioration est de corriger le volume liquide calculé sans affecter sur l'ensemble du champ PVT les calculs faits sur la phase gazeuse. La clef cette méthode est de remplacer le volume molaire  $v$  dans l'équation cubique choisie par le volume molaire translaté  $v'$  défini par la relation (I.40) :

$$v' = v + c(T) \quad (\text{I. 40})$$

Dans cette relation,  $c(T)$  est la correction qui dépend uniquement du fluide et de la température. Pour calculer le volume molaire à une température et pression donnée, l'équation est d'abord résolue pour  $v$ , puis la relation (I.40) est ensuite appliquée pour obtenir le volume corrigé. Etant donné que la translation de volume n'affecte pas la forme des isothermes dans le plan  $P - V$ , cette correction n'affecte pas le calcul des pressions de vapeur, et  $c(T)$  doit être ajusté uniquement sur les volumes en phase liquide le long de l'équilibre liquide vapeur. C'est principalement l'équation de Peng-Robinson qui est choisi comme équation de base aux translations de volume.

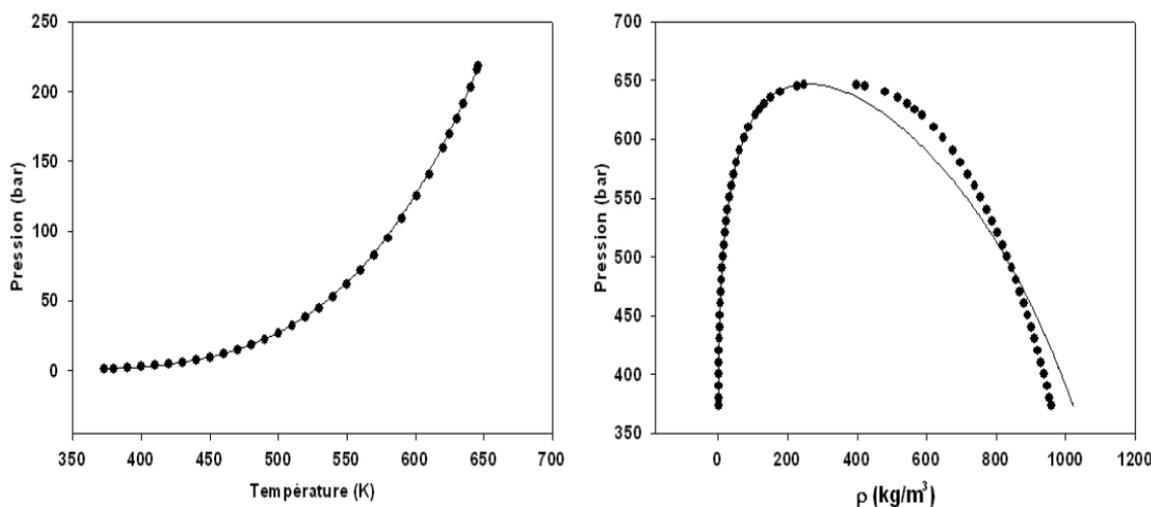
L'expression (I.41) suivante est celle donnée par Pénélox *et al.* (1982).

$$P = \frac{RT}{v' - b'} - \frac{a\alpha(T)}{v'^2 + 2v'b' - b'^2} \quad (\text{I. 41})$$

$$v' = v + c \quad b' = b + c \quad \text{paramètre de Pénélox : } c/b \quad (\text{I. 42})$$

La figure I.5 représente l'équilibre liquide-vapeur et la courbe de pression saturante de l'eau pure obtenue avec le modèle de Pénélox. Les paramètres  $T_c$  et  $P_c$  sont la température et la pression critiques expérimentales (647.4K, et 221bar) non ajustées.

Le facteur d'acentricité est pris égal à 0.326 et le paramètre  $c/b = 0.256$  (Pfohl *et al.*, 1998). L'erreur statistique moyenne sur l'ensemble des volumes liquides est de 10% ce qui est deux à trois fois plus faible qu'avec le modèle de Peng-Robinson. Bien que l'amélioration empirique de Pénélox soit remarquable, la prédiction de la phase liquide dense n'est toujours pas fidèle aux données expérimentales en ce qui concerne l'eau pure.



**Figure I.5 :** Modélisation de la pression saturante (gauche) et de des densités le long de la courbe d'équilibre liquide vapeur (droite) de l'eau pure avec le modèle Pénélox, comparée aux données expérimentales (•) issue de NIST.

### I.3.4 Équation Cubic Plus Association « CPA »

L'équation d'état CPA de Kontogeorgis *et al.* (1996) est la synthèse des équations d'état cubiques et de la SAFT.

En terme d'énergie totale de Helmholtz, l'équation d'état CPA se présente de la façon suivante :

$$\frac{A}{RT} = \frac{A^{vdW}}{RT} + \frac{A^{association}}{RT} \quad (\text{I. 43})$$

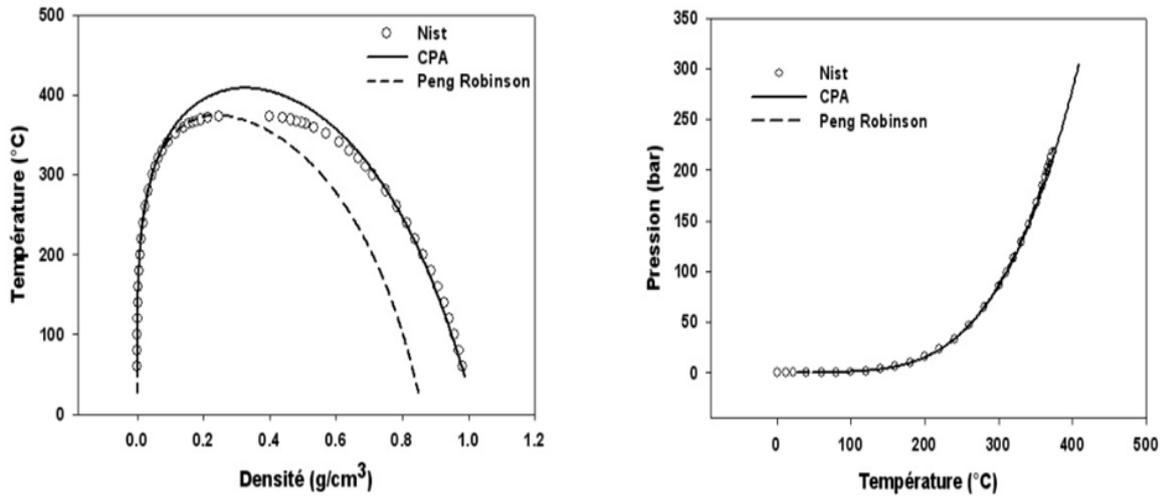
Cette dernière relation montre bien que la CPA résulte de la somme d'un terme physique et d'un terme associatif. La partie relative aux interactions de van der Waals est décrite par l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (SRK) détaillée dans le premier chapitre, cependant, nous pourrions tout aussi bien utiliser une autre équation telle que l'équation de Peng-Robinson. Ceci étant, afin de suivre la démarche de Kontogeorgis *et al.* (1996), nous conservons dans la partie physique l'équation SRK. Le terme associatif est tiré de la SAFT mais il a été simplifié et modifié pour pouvoir être utilisé conjointement avec l'équation cubique.

Kontogeorgis *et al.* (1996) présente l'équation CPA sous la forme  $P = f(V, T, x)$  comme toute équation cubique :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} + \frac{RT}{v} \rho \sum_{\alpha} \left[ \frac{1}{X_{\alpha}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial \rho} \quad (\text{I. 44})$$

Nous reconnaissons dans le premier terme l'équation SRK, et le second terme relatif à l'association vient des travaux de Huang et Radosz (1990) sur le modèle SAFT. Si le fluide n'est pas associé, alors la variation de la fraction molaire de molécules non liées par rapport à la densité du fluide est nulle, et de ce fait l'équation se résume à celle de SRK.

L'équilibre liquide – vapeur et la courbe de pression de vapeur saturante ainsi obtenus sont représentés sur la figure I.6 et comparés avec ceux donnés par le modèle de Peng-Robinson. Les mesures expérimentales de l'eau pure sont issues du logiciel Nist-Steam calculant les propriétés thermodynamiques à partir de la base de données expérimentales standard de référence de l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS -1995).



**Figure I.6 :** Densité liquides et gazeuses ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de l'eau pue le long de la courbe d'équilibre liquide vapeur et pressions de saturation en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) calculées avec le modèle CPA (—) et Peng-Robinson (---) et comparées aux données expérimentales de Nist-Steam ( $\circ$ ).

Le point remarquable est le progrès réalisé par l'équation d'état CPA en terme de reproduction de la phase liquide par rapport à une équation d'état cubique comme Peng-Robinson. Ceci est la preuve que la prise en compte de l'association a un intérêt non négligeable dans la modélisation des fluides aqueux notamment la phase liquide. Les volumes liquides sont bien reproduits jusqu'à  $310^{\circ}\text{C}$ . De même, les volumes en phase gazeuse sont aussi bien reproduits.

## Chapitre 2

---

### Les règles de mélange

---

Les équations d'état ont été développées initialement pour les fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs. En général on utilise les règles de mélange de van der Waals pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges, cependant l'utilisation de ces règles ne fournit pas de bon résultats pour les systèmes complexes. Pendant ces dernières 25 années un effort a été fait dans le domaine pour des règles de mélange pour la représentation des équilibres entre phases pour les mélanges contenant des constituants polaires. De nombreuses règles de mélange existent et celle utilisée dans ce travail est la « règle de mélange quadratique ».

## II.1 Les règles de mélange classiques

D'une manière générale, on associe aux équations d'état décrites plus haut les règles de mélange dites « classiques » :

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (\text{II.1})$$

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (\text{II.2})$$

avec :

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad \text{avec } k_{ji} = k_{ij} \quad (\text{II.3})$$

Dans les expressions qui précèdent, les termes  $a_{ij}$ ,  $b_i$  représentent les paramètres des corps purs ; le calcul des termes binaires  $a_{ij}$  met en jeu un paramètre  $k_{ij}$ , appelé

paramètre d'interaction, déterminé à partir des données expérimentales d'équilibre de phases.

Si la combinaison d'une équation d'état cubique et des règles de mélange classiques permet une représentation correcte des mélanges apolaires ou faiblement polaires, il n'en va pas de même pour les mélanges polaires ou fortement dissymétriques. De manière à lever, au moins partiellement, cette limitation, il fut proposé d'appliquer au covolume  $b$  une règle de mélange quadratique analogue à celle en usage pour le terme d'attraction  $a$ . A priori, les règles de mélange classiques ne doivent être appliquées qu'aux systèmes non polaires, et après détermination du paramètre d'interaction binaire, ou après avoir vérifié que ce dernier pouvait être tenu pour nul.

## II.2 Variation du paramètre d'attraction avec la composition

Comme nous l'avons souligné, la règle de mélange classique relative au paramètre d'attraction (cf. (II.1), (II.3)) ne peut être appliquée aux mélanges polaires, dits « dissymétriques ». Plusieurs modifications, qui reposent sur une variation du paramètre d'interaction avec la composition, ont été proposées.

Ainsi Panagiotopoulos et Reid (1986) propose une variation linéaire :

$$k_{ij} = k'_{ij} + (k'_{ji} - k'_{ij})x_i \quad \text{avec } k'_{ii} = 0 \quad (\text{II.4})$$

dont on remarquera que, dans un système à  $n$  constituants, elle n'est pas invariante si on permute les composés  $i$  et  $j$ .

Adachi et Sugie (1986) évitent ce défaut en écrivant :

$$k_{ij} = k'_{ij} + l_{ij}(x_i - x_j) \quad \text{avec } k'_{ji} = k'_{ij}, l_{ji} = -l_{ij}, k'_{ii} = l_{ii} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Stryjek et Vera (1986) présentent la variation de  $k_{ij}$  sous la forme :

$$k_{ij} = k'_{ij}x_i + k'_{ji}x_j \quad (\text{II.6})$$

pour un système binaire ces deux dernières relations sont équivalentes.

Enfin Schwartzentruber et Renon (1989) introduisent trois paramètres par binaire :

$$k_{ij} = k'_{ij} + l_{ij} \frac{m_{ij}x_i - m_{ji}x_j}{m_{ij}x_i + m_{ji}x_j} (x_i + x_j) \quad (\text{II.7})$$

Ces règles de mélange, comme l'ont montré Michelsen et Kistenmacher (1990a) possèdent un défaut fondamental. Si on applique, par exemple, le modèle d'Adachi et Sugie, et que l'on considère un mélange ternaire contenant deux constituants (d'indice 2 et 3) identiques, c'est-à-dire tels que :

$$a_2 = a_3$$

$$k'_{23} = l_{23} = 0, k'_{13} = k'_{12}, l_{13} = l_{12}$$

alors les résultats du calcul du paramètre  $a$  relatif au mélange, et donc de tout calcul utilisant l'équation d'état, vont dépendre des proportions relatives des composés 2 et 3. On ne peut donc appliquer ces modèles à des mélanges complexes (fluides pétroliers) contenant souvent des composés très voisins.

Il existe un autre problème posé par ces modèles : celui de « la dilution » : par application des relations (II.1), (II.3) (II.4) à (II.7) on constate que les termes dépendant de  $x_i$  ou  $x_j$  deviennent négligeables si le nombre de composés augmente considérablement.

En définitive, on ne peut recommander l'application de ces règles de mélange, malgré la flexibilité indiscutables qu'elles apportent dans la corrélation de données binaires. On notera cependant que des alternatives ont été proposées (Mathias, 1992) qui permettent d'éviter les défauts que nous venons de signaler. Elles restent cependant parfaitement empiriques.

Comme nous l'avons vu précédemment, le domaine d'application des équations d'état cubiques combinées aux règles de mélange classiques se limite aux systèmes apolaires ou faiblement polaires. C'est pourquoi ces 25 dernières années ont vu le développement d'une nouvelle approche qui consiste à intégrer dans les règles de mélange des équations d'état les modèles d'énergie de Gibbs d'excès ( $g^E$ ). Cette approche a donc conduit à l'apparition de nouvelles règles de mélange.

### II.3 Règles de mélange déduites de l'enthalpie libre d'excès ( $g^E$ )

Leurs auteurs ont pris en compte des modèles basés sur le calcul de coefficient d'activité (enthalpie libre d'excès) et des modèles par équation d'état. En effet les premiers sont adaptés au traitement des corps polaires et/ou non polaires à basse pression, tandis que les équations d'état ne donnent des résultats satisfaisants que pour des corps apolaires mais sans limitation de pression. Ainsi, ils ont écrit que :

$$g_{\gamma}^E(T, P \rightarrow \infty) = g_{EoS}^E(T, P \rightarrow \infty) \quad (\text{II.8})$$

et

$v = b$  quand  $P \rightarrow \infty$ .

Cette règle de mélange a été présentée par Huron et Vidal (1979) :

$$a = b \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{\Lambda} \right] \quad (\text{II.9})$$

Le paramètre  $\Lambda$  est caractéristique de l'équation d'état appliquée, les valeurs du paramètre  $\Lambda$  sont données dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Valeurs du paramètre  $\Lambda$  de la règle de mélange de Huron-Vidal.

Équation	$\Lambda$
van der Waals	1
Redlich-Kwong	$\ln 2 \approx 0.6931$
Soave-Redlich-Kwong	$\ln 2 \approx 0.6931$
Peng-Robinson	$\frac{\sqrt{2}}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0.6232$

La règle de mélange définie par Huron et Vidal a été appliquée à de nombreux systèmes contenant des constituants polaires avec de bons résultats. Cependant, les valeurs de l'enthalpie libre d'excès sous pression infinie et à faible pression ne sont pas les mêmes. C'est là le principal défaut de cette règle.

Michelsen (1990) a repris le concept de la règle de mélange Huron-Vidal, puis il a choisi de calculer le paramètre  $a$  en déterminant l'enthalpie libre d'excès pression de référence nulle. Pour cela, il a utilisé l'équation cubique SRK. Ainsi, il a déterminé l'enthalpie libre d'excès sous la forme suivante :

$$\frac{g_0^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i) \quad (\text{II.10})$$

avec :

$$\alpha = \frac{a}{bRT}; \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_iRT} \quad (\text{II.11})$$

La fonction  $q$  est fonction de  $\alpha$ , elle est donnée par :

$$q(\alpha) = -\ln(u_0 - 1) - 1 - \alpha \ln\left(\frac{u_0 + 1}{u_0}\right) \quad (\text{II.12})$$

où  $u_0$  est le volume réduit de la phase liquide du mélange à la pression nulle :

$$u_0 = \frac{v_0}{b} \quad (\text{II.13})$$

L'idée de Michelsen était alors de remplacer la fonction  $q$  donnée par l'équation (II.12) par l'approximation linéaire :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha \quad (\text{II.14})$$

La règle de mélange MHV1 s'écrit alors :

$$a = b \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{1}{q_1} \left( g_V^E + RT \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) \right) \right) \quad (\text{II.15})$$

La valeur numérique de  $q_1$  est  $-0.593$  pour l'équation d'état cubique SRK,  $-0.53$  et  $-0.85$  pour les équations d'état cubiques Peng-Robinson et van der Waals respectivement.

Une autre version de MHV1 a été proposée par Michelsen et Dahl (1990), elle consiste à choisir une fonction  $q(\alpha)$  du second ordre afin d'obtenir de meilleurs résultats.

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2 \quad (\text{II.16})$$

Nous aboutissons à l'équation de second degré suivante :

$$q_1 \left( \alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left( \alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_Y^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) \quad (\text{II.17})$$

avec:

$q_1 = -0.4780$  et  $q_2 = -0.0047$  pour l'équation d'état Soave-Redlich-Kwong.

$q_1 = -0.4347$  et  $q_2 = -0.003654$  pour l'équation d'état Peng-Robinson.

Cette seconde version de la méthode proposée par Michelsen et Dahl est désignée sous le nom de « méthode MHV2 ».

Les deux méthodes « MHV1 et MHV2 » fournissent des corrélations et des prédictions raisonnables pour les mélanges fortement non-idéaux. Cependant, elles ne permettaient 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).

Wong et Sandler (1992) ont conservé les règles de mélanges classiques obtenues par le développement du viriel. Cependant, comme pour la règle de mélange Huron-Vidal l'égalité des enthalpies libres d'excès, suivant les approches par équation d'état et par coefficient d'activité permet d'obtenir une autre relation entre le paramètre d'attraction  $a$  et le covolume molaire  $b$ . De là, on peut aussi écrire à partir de l'énergie d'Helmholtz :

$$A_{EOS}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_Y^E(T, P \rightarrow \infty, x) \quad (\text{II.18})$$

En revanche, les auteurs ont considéré que l'énergie libre dépendait moins de la pression que l'enthalpie libre. Ainsi, ils ont écrit :

$$A_{\gamma}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_{\gamma}^E(T, P = 1 \text{ Bar}, x) \quad (\text{II.19})$$

En effet, la relation fondamentale de la thermodynamique s'écrit :

$$G^E(T, P, x) = A^E(T, P, x) + Pv^E \quad (\text{II.20})$$

Ils ont considéré qu'à basse pression le produit  $Pv^E$  est négligeable devant  $A^E$ .  
Par conséquent, ils ont obtenu :

$$A_{EoS}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_{\gamma}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_{\gamma}^E(T, P = 1 \text{ Bar}, x) = G_{\gamma}^E(T, p = 1 \text{ Bar}, x) \quad (\text{II.21})$$

Ainsi, après avoir exprimé l'énergie libre de mélange, nous aboutissons aux règles de mélange de Wong-Sandler :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{A_{\infty}^E}{RT} - \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad (\text{II.22})$$

$$a = b \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_{\infty}^E}{\Lambda} \right] \quad (\text{II.23})$$

Où  $\Lambda$  est une constante qui dépend de l'équation d'état utilisée. Pour les équations d'état Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson le paramètre  $\Lambda$  est égal à  $-0.693$  et  $-0.623$  respectivement, et  $A_{\infty}^E$  est la fonction d'Helmholtz d'excès à pression infinie.

Et

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

avec

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.24})$$

Où  $k_{ij}$  est un paramètre d'interaction binaire pour le second coefficient de viriel, il peut être ajusté sur des données expérimentales.

Il est à noter que ces règles de mélange conduisent en général à de très bons résultats, souvent meilleurs que ceux obtenus à partir des règles de mélange « MHV1 et MHV2 ».

## Chapitre 3

---

Modélisation des équilibres entre phases aux hautes pressions à l'aide des équations d'état

---

Dans le présent chapitre, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Il s'agit de la modélisation, à l'aide des équations d'état Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson, des équilibres liquide-vapeur de différents mélanges binaires. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales rapportées par divers auteurs.

Dans un premier temps, nous présentons quelques notions de thermodynamique relatives aux équilibres entre phases et des méthodes de calculs.

### **III.1 Conditions thermodynamiques des équilibres liquide–vapeur**

Entre 1875 et 1876, J. W. Gibbs, professeur de physique mathématique de l'Université Yale (USA), publia dans les « Transaction of the Connecticut Academy of Sciences » une série d'articles intitulés : « de l'équilibre des substances hétérogènes ». Dans ces articles, Gibbs divulguait les principes des équilibres des phases.

La plus grande partie du domaine de l'équilibre des phases est régie par deux relations théoriques fondamentales. La première est la règle de phase, qui définit l'allure générale du diagramme des phases, la seconde est la formule de Clapeyron qui détermine la pente des courbes de ce diagramme. (Hadj-Kali, M. K., 2004).

#### **III.1.1 Degré de liberté**

Il est nécessaire, pour définir complètement un système, d'indiquer les valeurs numériques d'un certain nombre de variables, que l'on choisit par exemple parmi la pression, la température, l'énergie interne, l'entropie et les concentrations des différentes phases. Parmi les variables, on distingue les variables extensives (qui dépendent de la masse) et les variables intensives dites variables d'état. Un équilibre entre phase ne dépendant pas des quantités réelles des diverses phases en présence, on ne

tiendra compte que des variables intensives, comme la température, la pression et la concentration pour le décrire.

On peut faire varier un certain nombre de ces variables de manière indépendante, mais les valeurs des autres sont déterminées par les valeurs choisies et par les conditions thermodynamiques d'équilibre. Alors, le degré de liberté ou variance du système est défini par le nombre de variables d'état qu'on peut faire varier de manière indépendante sans modifier le nombre de phases. (Hadj-Kali, M. K., 2004).

### III.1.2 La règle de phase

La règle de phase proposée par Gibbs fournit une relation générale entre le nombre  $v$  de degré de liberté d'un système, le nombre de phase  $\varphi$  et le nombre de constituants  $C$ . Elle exprime qu'on a toujours pour un système non réactionnel :

$$v = C + 2 - \varphi \quad (\text{III.1})$$

Par exemple, pour un système binaire ( $C = 2$ ) en équilibre liquide – vapeur ( $\varphi = 2$ ), la règle de phase indique que la variance est égale à :  $v = 2$ . Ceci signifie que l'on peut faire varier de manière indépendante deux variables d'état sans modifier l'équilibre des phases. Ces variables sont en général choisies parmi la température, la pression et la composition. (Hadj-Kali, M. K., 2004).

### III.1.3 La formule de Clapeyron et expressions dérivées

La formule de Clapeyron est une expression quantitative de la loi de le Châtelier du déplacement de l'équilibre appliquée aux systèmes hétérogènes. Elle a été proposée par Clapeyron en 1834, et placée sur une base thermodynamique solide par Clau-

sus en 1864. En effet, par une démonstration simple, on établit l'expression thermodynamiquement exacte de la pression à saturation sous la forme :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{III.2})$$

Où :  $\Delta H$  est la chaleur latente correspondante au changement de phase,  $\Delta V$  la variation de volume correspondante et  $P^{sat}$  la pression saturante.

Dans le cas de la transformation liquide – vapeur, plusieurs approximations sont possibles. Ainsi, en négligeant le volume du liquide par rapport à celui de la vapeur, et en supposant que cette dernière se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (\text{III.3})$$

L'une des relations les plus importantes fournissant cette variation pour des températures nettement inférieures à la température critique est l'équation empirique d'Antoine, de la forme :

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{III.4})$$

Où :  $T$  est la température donnée en °C et  $A$ ,  $B$ ,  $C$  des constantes empiriques relatives à un constituant donné. Cette relation traduit la linéarité de la dépendance entre le logarithme de la pression de vapeur saturante et l'inverse de la température corrigée par la constante  $C$  pour une plage limitée de température. Lorsque la plage de température est très grande, des corrélations plus complexes sont utilisées. (Hadj-Kali, M. K., 2004).

### III.1.4 La condition d'équilibre liquide – vapeur

Pour chaque constituant  $i$  du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phase est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit, par définition de la fugacité, à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide – vapeur :

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{III.5})$$

Le problème fondamental est de relier ces fugacités aux compositions de chacune des phases. Si on néglige les effets dus aux forces de surface, gravité, champ électrique ou magnétique. Alors, la fugacité d'un constituant dans un mélange ne dépend que de la température, la pression et de la composition de ce mélange. On exprimera les compositions de la vapeur et du liquide par les fractions molaires  $y_i$  et  $x_i$  respectivement.

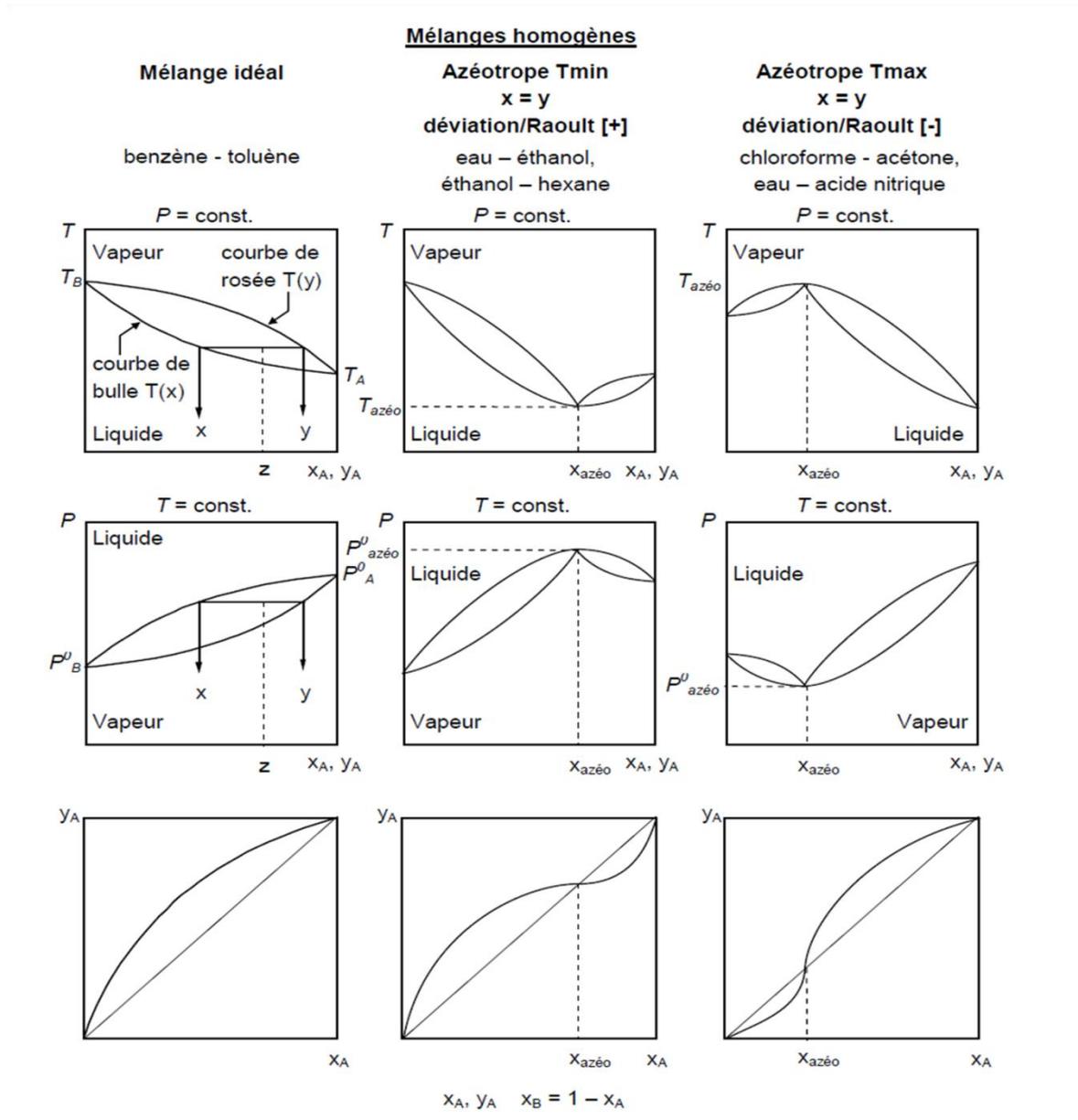
Si la pression est faible et le mélange idéal (peu d'interactions entre les molécules présentes dans le mélange), l'équation (III.5) se simplifie en loi de Raoult :

$$y_i P = x_i P_i^0 \quad (\text{III.6})$$

où  $P$  est la pression totale,  $y_i P$  représente la pression partielle du constituant  $i$  dans la phase vapeur et  $P_i^0$  la pression de vapeur saturante du constituant  $i$  ; une fonction de la température  $T$  que l'on peut calculer par la loi d'Antoine. (Hadj-Kali, M. K., 2004).

## III.2 Azéotropie

L'azéotropie caractérise le comportement d'un mélange non idéal dans lequel les interactions intermoléculaires provoquent la formation d'un mélange pour lequel les compositions des deux phases liquide et vapeur sont égales :  $x_i = y_i$ . Sa température d'ébullition est bien définie et soit supérieure à celle des constituants initiaux du mélange (azéotrope à température de bulle maximale) soit inférieure (azéotrope à température de bulle minimale).



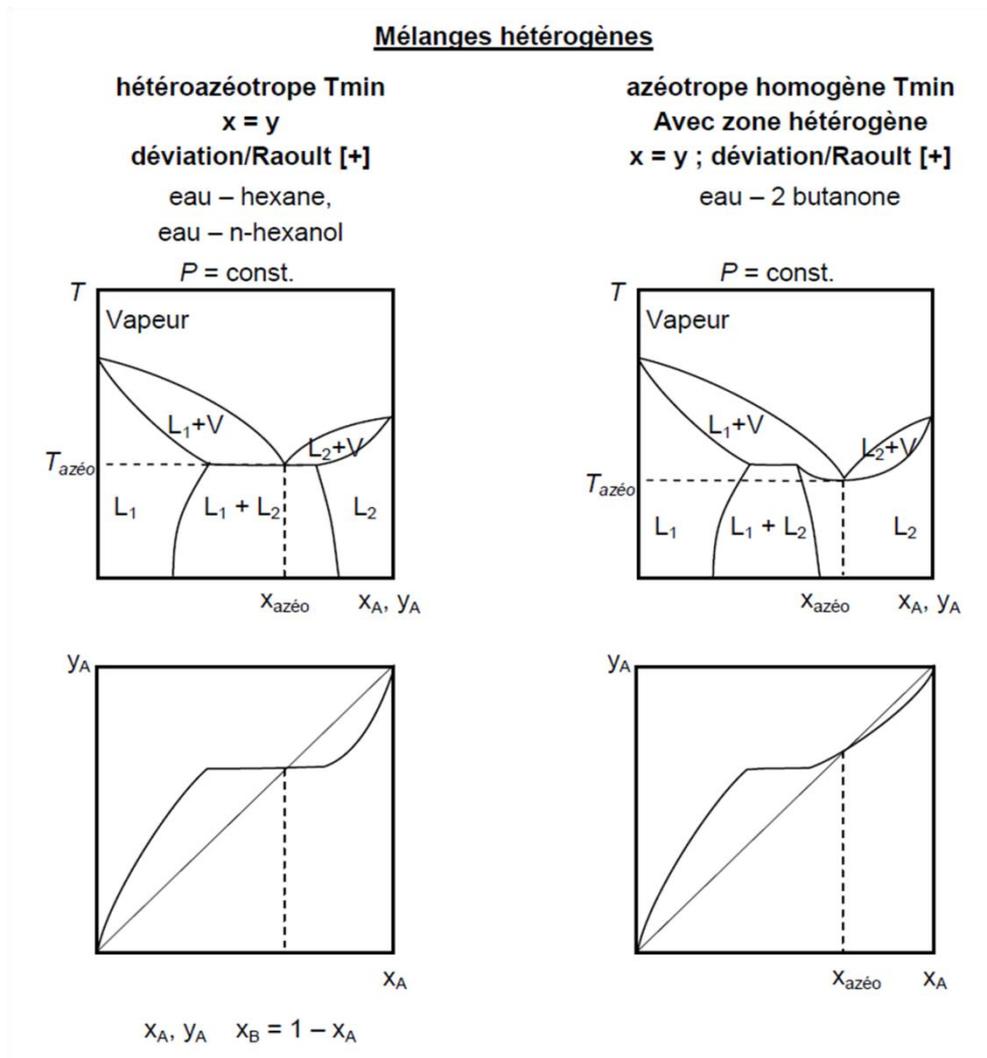
**Figure III.1 :** Représentation des équilibres liquide – vapeur homogènes d’un mélange binaire A-B.

Historiquement, on a classé les azéotropes en fonction de leur déviation vis-à-vis de la loi de Raoult :

- [-] : Si l’énergie d’interaction entre les molécules différentes  $E_{AB}$  est supérieure à l’énergie d’interaction entre les molécules semblables  $E_{AA}$  ou  $E_{BB}$ , alors le mélange peut montrer une déviation négative de la loi de Raoult [-] (qui conduit généralement à l’apparition d’un azéotrope à température de bulle maximale ; le signe [-] signifiant que c’est un azéotrope à pression de bulle minimale). D’un point de vue de la struc-

ture du mélange, la formation de liaisons hydrogènes prédomine sur leur rupture. Ex. eau – acide nitrique, chloroforme – acétone, eau – acide formique.

- [+]: Au cas contraire  $E_{AB} < E_{AA}$  ou  $E_{BB}$ , le mélange montre une déviation positive [+] (qui conduit généralement à l'apparition d'un azéotrope à température de bulle minimale; le signe [+] signifiant que c'est un azéotrope à pression de bulle maximale). D'un point de vue de la structure du mélange, il y a rupture et/ou formation de liaisons hydrogènes entre les constituants. Ex. eau – éthanol.
- [0]: Dans le cas où ces énergies d'interactions ont des valeurs proches, le mélange ne montre pas de déviation et il y a peu de chance de voir apparaître un azéotrope. Le mélange est alors zéotropique. D'un point de vue de la structure du mélange, il n'y a pas ou peu de rupture et/ou formation de liaisons d'hydrogènes entre les constituants.



**Figure III.2 :** Représentation des équilibres liquide – vapeur hétérogènes d'un mélange binaire A-B.

### **III.3 Présentation du logiciel SPECS**

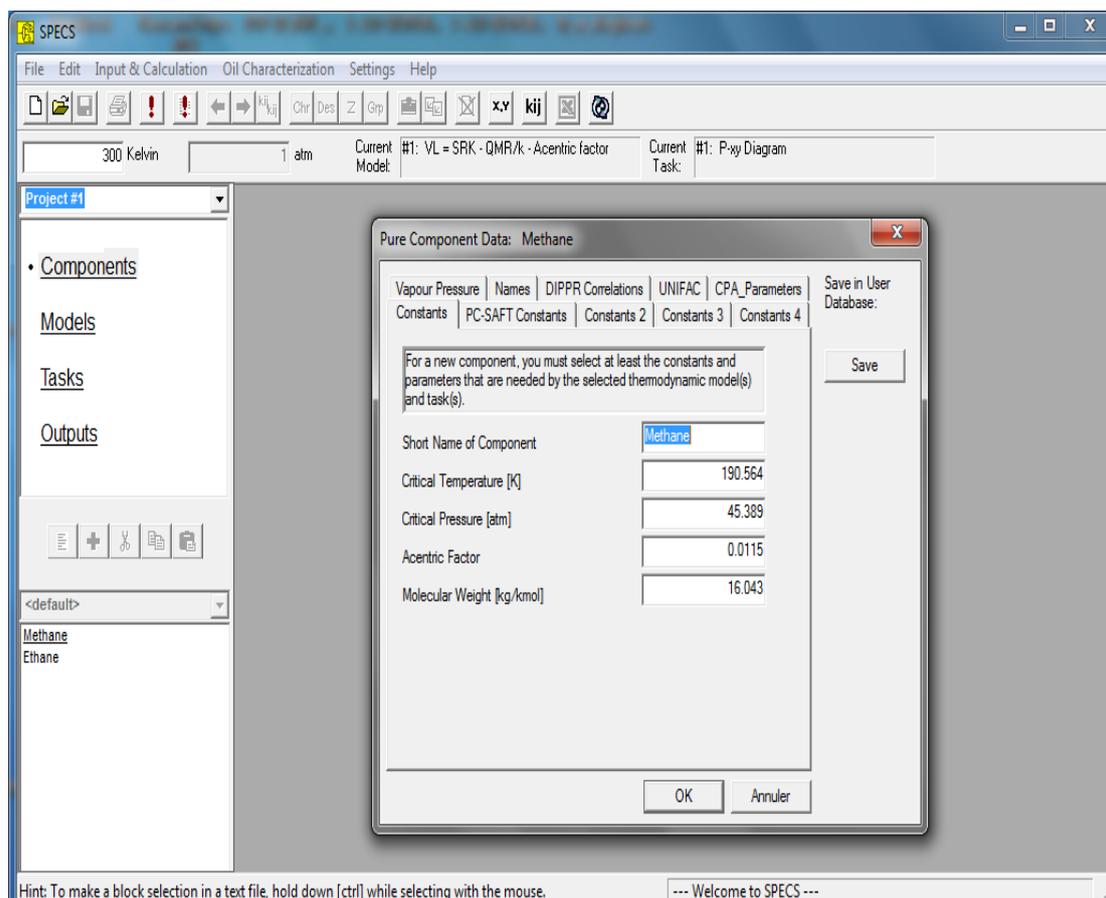
#### **III.3.1 Contexte et développement**

Il est primordial pour un laboratoire de thermodynamique de posséder des outils de modélisation. En effet, par ce moyen, le chercheur pourra prédire ses données, ajuster ses résultats et comparer avec d'autres auteurs. Le logiciel SPECS est un programme pour les calculs de séparation et d'équilibre de phase, il possède une interface conviviale. Il intègre différents modèles thermodynamiques et des algorithmes utilisés pour effectuer des calculs d'équilibre de phase pour divers systèmes.

Les calculs sont basés sur des algorithmes originaux rapides et robustes développés dans le centre CERE (Center for Energy Resources Engineering, DTU University).

#### **III.3.2 Présentation du logiciel**

La fenêtre principale se présente sous la forme suivante :



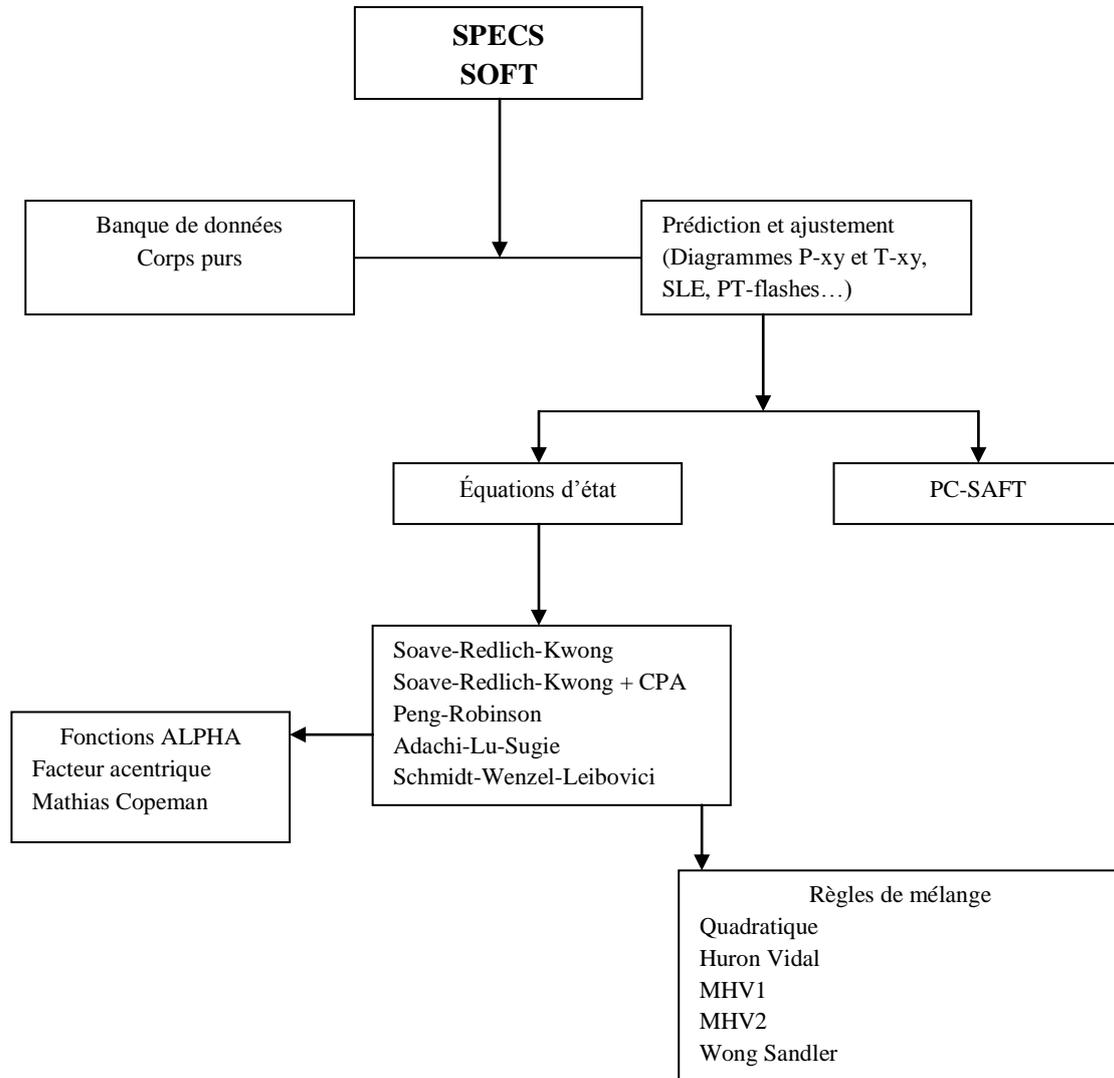
**Figure III.3 :** Fenêtre principale SPECS.

Ainsi, nous pouvons sélectionner les composés, atteindre leurs propriétés thermodynamiques et éventuellement les modifier. L'utilisateur peut ajouter de nouveaux composés. L'étape suivante consiste à choisir le type de calcul que l'on souhaite réaliser (prédiction ou ajustement) ainsi que les différents modèles.

### III.3.3 Organigramme et structure du logiciel

Le programme SPECS fonctionne avec un grand nombre d'équations d'état et des modèles d'excès, y compris les modèles originaux développés et corrélés au sein du centre CERE, comme l'équation d'état CPA pour les mélanges des composés associés/non-associés (G. Kontogeorgis) et le modèle UNIQUAC étendu pour les mélanges contenant des électrolytes (K. Thomsen). Au cours des chapitres 1 et 2, nous

avons présenté les différents modèles qui sont introduits dans SPECS. L'organigramme suivant présente les principales dispositions du logiciel.



**Figure III.4 :** Organigramme du logiciel SPECS.

Bien entendu, nous pouvons effectuer les calculs de point de bulle, de rosée, de flash multiphasique, d'enveloppe de phases.

### III.3.4 Exemples et résultats

Ils se présentent selon la forme suivante :

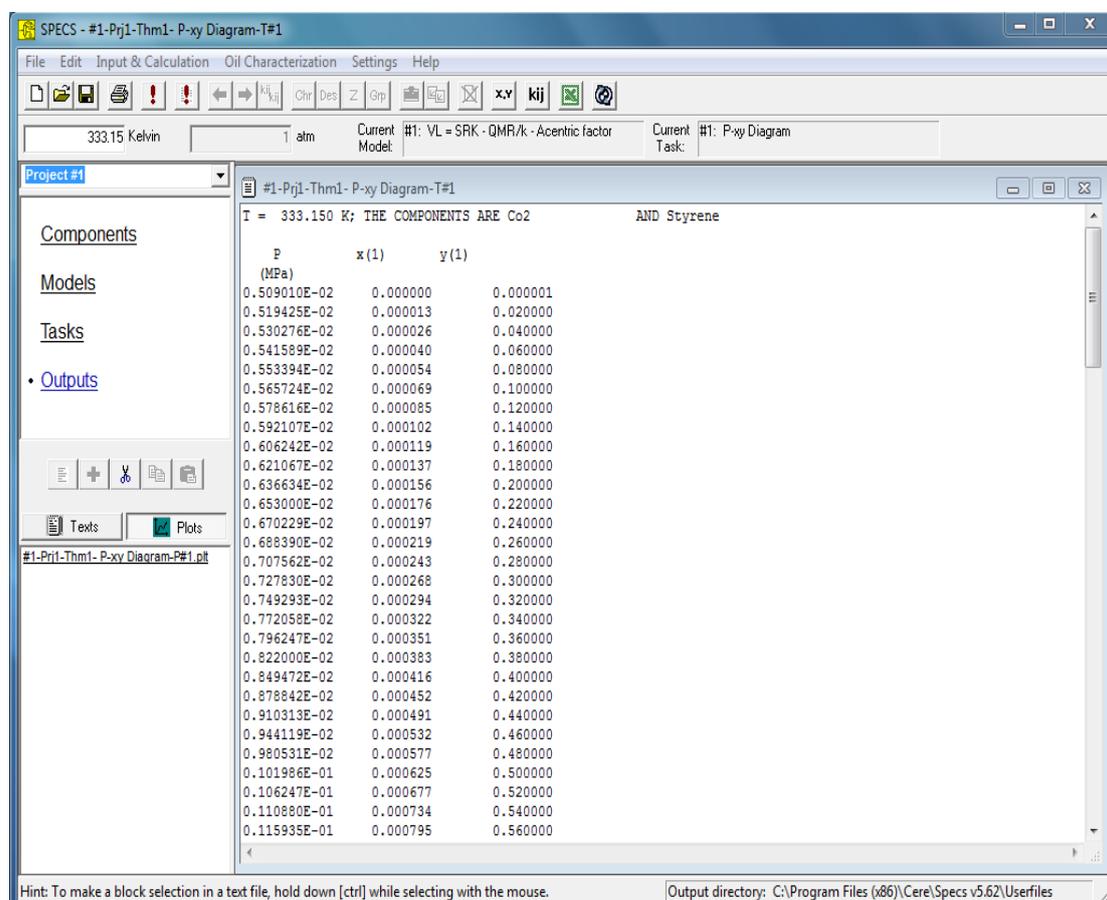
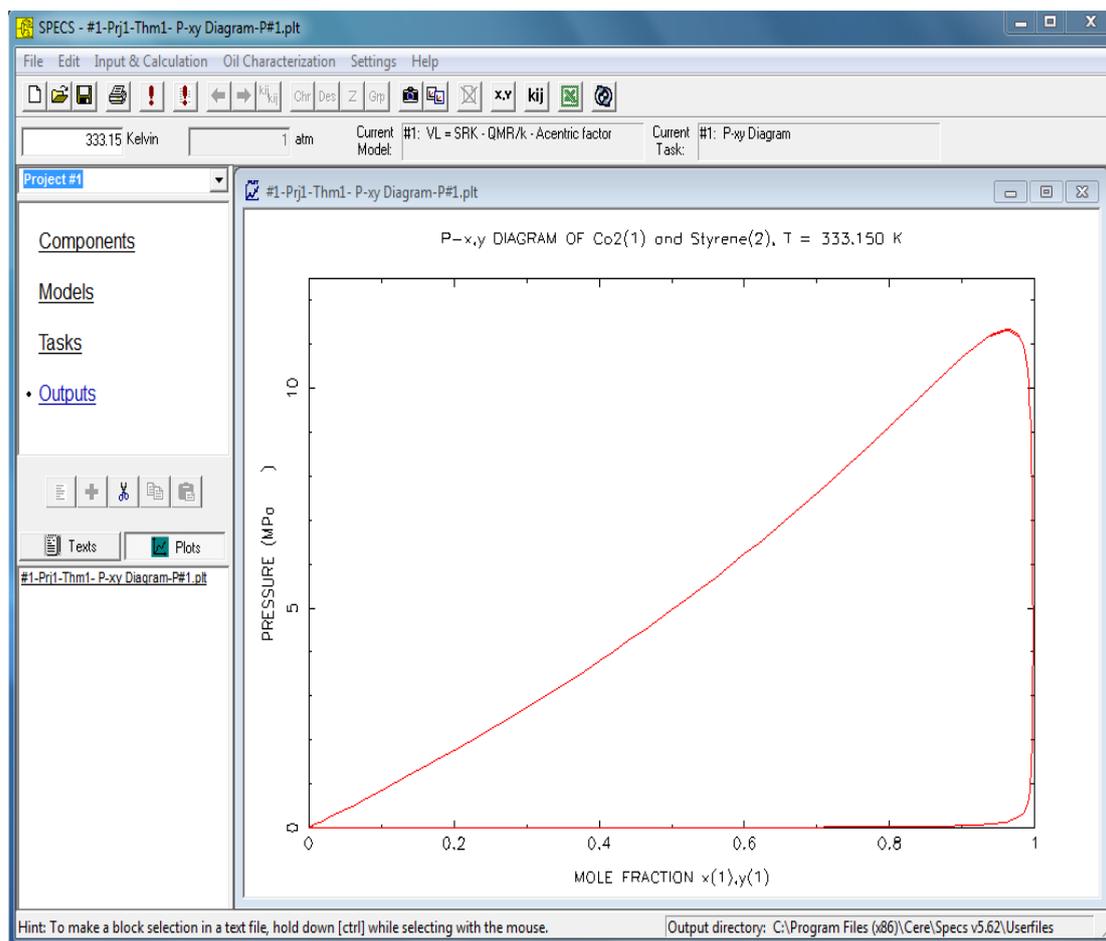


Figure III.5 : Fenêtre de résultats.

Les propriétés des composés purs, les modèles choisis et les valeurs des paramètres sont rappelés à la fin du tableau de résultats, ainsi que les différents résultats du calcul d'équilibre (pression, température, composition, etc.).

Puis avec ce logiciel, nous pouvons également faire apparaître les résultats sous forme de graphique. La figure III.6 montre un exemple de calcul prédictif concernant le système  $CO_2$  + *styrène* pour une température de 333.15 K.



**Figure III.6 :** Exemple de résultat graphique : système  $CO_2$  + styrène

### III.3.5 Conclusion

Nous avons utilisé SPECS pour réaliser tous les travaux de modélisation qui suivent : Ajustement des données mélanges, détermination des paramètres d'interactions binaires puis restitution des résultats.

Les modèles retenus pour l'étude de nos données sont :

- Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson pour les équations d'état.
- Les règles de mélange quadratiques.

### III.4 Calculs des équilibres liquide – vapeur à l'aide des équations d'état cubiques

Pour pouvoir effectuer les calculs à l'aide des équations d'état choisies, il est nécessaire d'appliquer les critères d'équilibres entre phases. Pour cela, on peut procéder de deux manières :

- Calcul éclair « flash » : Dans ce cas, la température et la pression sont données. Le calcul se fera pour les compositions des deux phases (s'il s'agit d'équilibres diphasiques) ou celles des trois phases (s'il s'agit d'équilibres triphasiques).
- Calcul du point de bulle ou du point de rosée : Dans ce cas, la température et la composition de l'une des phases sont données. On calcule alors la pression d'équilibre et la composition de l'autre phase.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons effectué, pour tous les systèmes, le calcul éclair puisqu'il permet de restituer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur binaires pour tout l'intervalle de composition.

Les systèmes binaires étudiés sont rapportés dans le Tableau (III.1).

Pour chaque système étudié, nous avons donc appliqué les équations Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson (les équations utilisées nécessitant un certain nombre de paramètres ( $M_w$ ,  $T_b$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ )).

Dans une première étape, les calculs ont été effectués avec  $k_{ij} = 0$  afin de vérifier la capacité des équations à prédire les diagrammes liquide-vapeur sans correction.

Nous avons constaté que pour un certain nombre de mélanges étudiés, le coefficient  $k_{ij} = 0$  était suffisant pour représenter les diagrammes (P-x-y).

Pour les systèmes, où cela s'est avéré insuffisant, nous avons introduit, dans une seconde étape, une valeur appropriée pour  $k_{ij}$ .

Les résultats obtenus à l'aide des deux équations cubiques sont rapportés dans le Tableau (III.2), pour les valeurs de  $k_{ij}$ , et graphiquement sur les Figures (III.7) à (III.26), pour les diagrammes (P-x-y).

Le comportement du système binaire  $\text{CO}_2$  (1) – acétone (2) (Figure III.10) est bien représenté ce qui indique que les deux équations, relativement simples du point de vue mathématique, sont suffisantes pour modéliser ce type de systèmes.

Les diagrammes isothermes des systèmes binaires  $\text{CO}_2$  (1) – 2-propanol (2) (Figure III.9) et  $\text{CO}_2$  (1) – acide acétique (2) (Figure III.11) sont bien reproduits par les deux équations, nous remarquons que pour un certain intervalle de composition nous ne possédons pas de données expérimentales, ce qui ne nous permet pas de commenter le comportement de ces systèmes dans cet intervalle de composition. Pour ces deux systèmes les valeurs du  $k_{ij}$  sont positives et faibles.

Pour le mélange binaire  $\text{CO}_2$  (1) – 1-hexanol (2) (Figure III.8), la prédiction des courbes est globalement satisfaisante. Cependant, nous constatons qu'au voisinage du point critique, les pressions sont surestimées. Le  $k_{ij}$  est positif et ne varie que faiblement avec la température.

Le comportement des mélanges binaires  $\text{CO}_2$  (1) – benzène (2) (Figure III.12),  $\text{CO}_2$  (1) – cyclohexane (2) (Figure III.13) et  $\text{CO}_2$  (1) – n-hexane (2) (Figure III.18) est généralement bien prédit par les deux équations. Pour ces systèmes, le coefficient d'interaction binaire varie peu avec la température.

Les mélanges binaires  $\text{CO}_2$  (1) – éthanol (2) et  $\text{CO}_2$  (1) – méthanol (2) sont illustrés par les Figures III.14 et III.15 respectivement. Une bonne représentation de ces systèmes est obtenue. Les valeurs du coefficient d'interaction binaire restent positives et faibles.

Dans le cas du mélange CO<sub>2</sub> (1) – styrène (2) (Figure III.19), nous remarquons que les deux équations réalisent de très bonnes prédictions y compris dans le domaine critique. Pour ce système le  $k_{ij}$  est faible et peu dépendant de la température.

Pour le mélange binaire CO<sub>2</sub> (1) – acétate de méthyle (2) (Figure III.16), ce système est parmi les systèmes les moins bien représentés. Il présente des écarts par rapport aux valeurs expérimentales. Les valeurs du  $k_{ij}$  sont élevées et diminuent lorsque la température augmente.

Les Figures III.7 et III.17 des mélanges binaires CO<sub>2</sub> (1) - 1-butanol (2) et CO<sub>2</sub> (1) – naphthalène (2) montrent que ces systèmes ne sont correctement représentés qu'aux hautes températures. Néanmoins, aucune comparaison n'a pu être faite pour les régions proches de l'état critique. Le  $k_{ij}$  est faiblement dépendant de la température.

Pour les mélanges binaires N<sub>2</sub> (1) – n-nonane (2) (Figure III.20) et N<sub>2</sub> (1) – n-pentane (2) (Figure III.21), nous observons des écarts par rapport aux valeurs expérimentales. Nous observons, également, que pour un certain intervalle de composition, les courbes sont discontinues, ce qui peut s'expliquer par le fait que les deux équations sont incapables de représenter correctement le comportement de ces systèmes dans cet intervalle de composition et de pression. Pour ces deux systèmes le  $k_{ij}$  décroît légèrement lorsque la température augmente.

Les diagrammes isothermes des mélanges binaires n-hexane (1) – 1-propanol (2), n-hexane (1) – 2-propanol (2) et n-hexane (1) – éthanol (2) présentés sur les Figures III.22, Figure III.23 et Figure III.24 respectivement sont bien reproduites par les deux équations. Les valeurs de  $k_{ij}$  sont toujours positives et très peu dépendantes de la température.

Les données expérimentales pour les mélanges binaires propane (1) – éthanol (2) et propane (1) – méthanol (2) (Figure III.25 et Figure III.26) ne sont pas correctement reproduites par les deux équations.

En résumé, pour quasiment tous ces cas, nous avons constaté que les valeurs de  $k_{ij}$  sont *relativement faibles et positives*. Ces valeurs de  $k_{ij}$  varient très peu en fonction de la température. Elles peuvent donc être utilisées pour corrélérer ou prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures.

Signalons néanmoins que les meilleures corrélations sont observées pour les systèmes contenant le dioxyde de carbone. La principale raison étant que les pressions

mesurées sont relativement modérées et les faibles interactions présentes dans ces mélanges.

Pour les autres systèmes, aux pressions plus importantes (> 15 MPa) ou présentant de fortes interactions en solution (particulièrement des associations), la reproduction des diagrammes (P-x-y) s'est faite de manière *qualitative* pour certains intervalles de composition.

Ces résultats peuvent être expliqués, d'une part, par le fait que les données obtenues sont très proches de l'état supercritique ou les composés se comportent comme des « fluides », et d'autre part, par les limitations théoriques des équations utilisées dans les conditions de hautes pressions.

**Tableau III.1 :** Systèmes binaires traités par les équations d'état cubiques.

Système	T [K]	P [MPa]	Référence
CO <sub>2</sub> (1) + 1-Butanol (2)	333.15-353.15	5.00-12.00	H. I. Chen, H. Y. Chang, P. H. Chen, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 47 (2002) 776-780
CO <sub>2</sub> (1) + 1-Hexanol (2)	324.56-431.82	8.00-19.00	O. Elizalde-Solis, L. A. Galicia-Luna, S. I. Sandler, J. G. Sampayo-Hernández, <i>Fluid Phase Equilibria</i> 210 (2003) 215-227
CO <sub>2</sub> (1) + 2-Propanol (2)	293.20-333.10	1.10-8.10	A. Bamberger, G. Maurer, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 32 (2000) 685-700
CO <sub>2</sub> (1) + Acétone (2)	291.15-313.13	0.87-7.39	Chang Chiehming J., Chiu kou-Lung, Day Chan-Yih <i>J. of Supercritical Fluids.</i> 12 (1998) 223-237
CO <sub>2</sub> (1) + Acide acétique (2)	313.20-353.20	1.10-11.10	A. Bamberger, G. Sieder, G. Maurer, <i>Journal of Supercritical Fluids</i> 17 (2000) 97-110
CO <sub>2</sub> (1) + Benzène (2)	273.15-303.15	0.82-6.31	G. I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahachi, <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 34 (1987) 83-99

CO <sub>2</sub> (1) + Cyclohexane (2)	273.15-303.15	0.76-5.80	G. I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahachi, <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 34 (1987) 83-99
CO <sub>2</sub> (1) + Ethanol (2)	291.15-313.14	1.16-7.92	Chang Chiehming J, Chiu Kou-Lung, Day Chang-Yih, <i>Journal of Supercritical Fluids</i> 12 (1998) 223-237
CO <sub>2</sub> (1) + Méthanol (2)	291.15-313.14	0.56-7.72	C. Chiehming, J. Chiu Kou-Lung, D. Chang-Yih, <i>Journal of Supercritical Fluids</i> 12 (1998) 223-237
CO <sub>2</sub> (1) + Acétate de méthyle (2)	308.15-328.15	7.40-88.40	S. Schwinghammer, M. Siebenhofer, R. Marr, <i>J. of Supercritical Fluids</i> 38 (2006) 1-6
CO <sub>2</sub> (1) + Naphtalène (2)	372.45-430.65	0.10-20.56	R. A. Harris, M. Wilken, K. Fischer, T. M. Letcher, J. D. Raal, D. Ramjugernath, <i>Fluid Phase Equilibria</i> 260 (2007) 60-64
CO <sub>2</sub> (1) + n-Hexane (2)	273.15-303.15	1.06-6.10	G. I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahachi, <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 34 (1987) 83-99
N <sub>2</sub> (1) + n-Nonane (2)	344.30-543.40	1.10-49.75	G. Silva-Oliver, G. Eliosa-Jimenez, F. Garcia-Sanchez, J. R. Avendaño-Gomez, <i>J. of Supercritical Fluids</i> 42 (2007) 36-47
N <sub>2</sub> (1) + n-Pentane (2)	344.30-447.90	0.29-35.47	G. Silva-Oliver, G. Eliosa-Jimenez, F. Garcia-Sanchez, J. R. Avendaño-Gomez, <i>Fluid Phase Equilibria</i> 250 (2006) 37-48
n-Hexane (1) + 1-Propanol (2)	483.15-513.15	2.08-4.34	B. Chul Oh, Y. Kim, H. Yong Shin, H. Kim, <i>Fluid Phase Equilibria</i> 220 (2004) 41-46
n-Hexane (1) + 2-Propanol (2)	483.15-503.15	2.10-4.54	J. Seo, J. Lee, H. Kim, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 48 (2003) 856-859
n-Hexane (1) + Ethanol (2)	473.15-503.15	1.81-5.56	J. Seo, J. Lee, H. Kim, <i>Fluid Phase Equilibria</i> 182 (2001) 199-207
Propane (1) + Méthanol (2)	313.55-343.21	0.28-2.58	S. Nam Joung, H. Yong Shin, H. Seok Kim, K. Yoo, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 49 (2004) 426-429

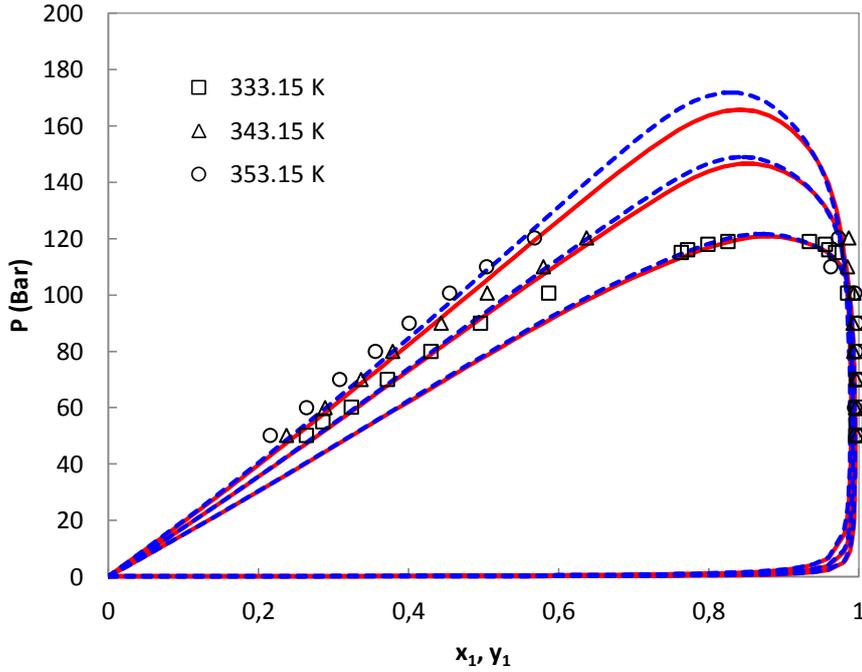
Propane (1) + Ethanol (2)	313.58-349.78	0.37-1.03	S. Nam Joung, H. Yong Shin, H. Seok Kim, K. Yoo, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2004, 49, 426-429
CO <sub>2</sub> (1) + Styrene (2)	333.15-348.15	6.00-13.42	M. Akgün, D. Emel, N. Baran, N. A. Akgün, S. Deniz, S. Dinçer, <i>J. of Supercritical Fluids</i> 31 (2004) 27-32

**Tableau III.2 :** Paramètres  $k_{ij}$  obtenus à l'aide des équations d'état SRK et PR.

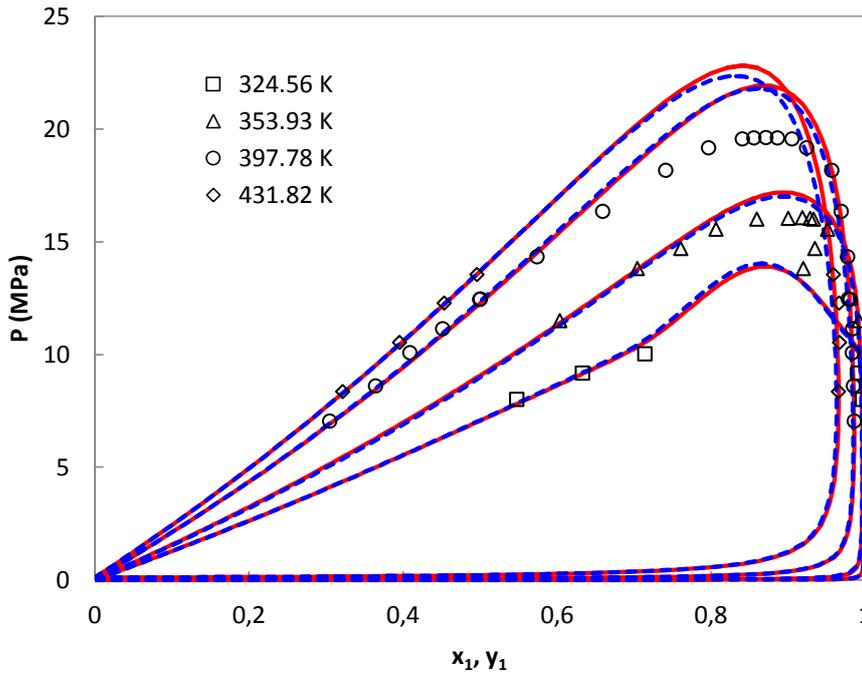
Systèmes	T [K]	$k_{ij}$	
		SRK	PR
CO <sub>2</sub> (1) + 1-Butanol (2)	333.15	0.0790	0.0819
	343.15	0.0900	0.0921
	353.15	0.0950	0.0999
CO <sub>2</sub> (1) + 1-Hexanol (2)	324.56	0.0911	0.0909
	353.93	0.0713	0.0679
	397.78	0.0646	0.0629
	431.82	0.0519	0.0477
CO <sub>2</sub> (1) + 2-Propanol (2)	293.20	0.1217	0.1258
	313.20	0.1193	0.1172
	333.10	0.1152	0.1213
CO <sub>2</sub> (1) + Acétone (2)	291.15	0.0000	0.0000
	298.16	0.0000	0.0000
	303.13	0.0000	0.0000
	308.15	0.0000	0.0000
	313.13	0.0000	0.0000
CO <sub>2</sub> (1) + Acide acétique (2)	313.20	0.0089	0.0209
	333.20	0.0085	0.0189
	353.20	0.0121	0.0219
CO <sub>2</sub> (1) + Benzène (2)	273.15	0.1011	0.1008
	283.15	0.0989	0.0976
	298.15	0.0975	0.0958
	303.15	0.0956	0.0942
CO <sub>2</sub> (1) + Cyclohexane (2)	273.15	0.1421	0.1384
	283.15	0.1385	0.1354
	298.15	0.1361	0.1332
	303.15	0.1340	0.1309
	291.15	0.0264	0.0346
	298.15	0.0386	0.0451

CO <sub>2</sub> (1) + Ethanol (2)	303.12	0.0559	0.0626
	308.11	0.0762	0.0708
	313.14	0.0869	0.0929
CO <sub>2</sub> (1) + Méthanol (2)	291.15	0.0000	0.0119
	298.16	0.0343	0.0376
	303.18	0.0368	0.0474
	308.15	0.0395	0.0475
	313.14	0.0549	0.0591
CO <sub>2</sub> (1) + Acétate de méthyle (2)	308.15	0.3421	0.2549
	318.15	0.2633	0.2456
	328.15	0.2979	0.2509
CO <sub>2</sub> (1) + Naphtalène (2)	372.45	0.0846	0.0846
	403.85	0.0865	0.0883
	430.65	0.0901	0.0923
CO <sub>2</sub> (1) + n-Hexane (2)	273.15	0.1149	0.1116
	283.15	0.1075	0.1055
	298.15	0.1061	0.1043
	303.15	0.1045	0.1023
N <sub>2</sub> (1) + n-Nonane (2)	344.30	0.1566	0.1589
	423.50	0.0901	0.1152
	473.40	0.1189	0.1201
	508.10	0.1159	0.1176
	543.40	0.1166	0.1181
N <sub>2</sub> (1) + n-Pentane (2)	344.30	0.0544	0.0531
	377.90	0.0501	0.0497
	398.30	0.0481	0.0478
	422.70	0.0456	0.0432
	447.90	0.0449	0.0421
n-Hexane (1) + 1-Propanol (2)	483.15	0.1300	0.1199
	493.15	0.1270	0.1169
	503.15	0.1110	0.1211
	513.15	0.1200	0.1155
	483.15	0.1290	0.1199

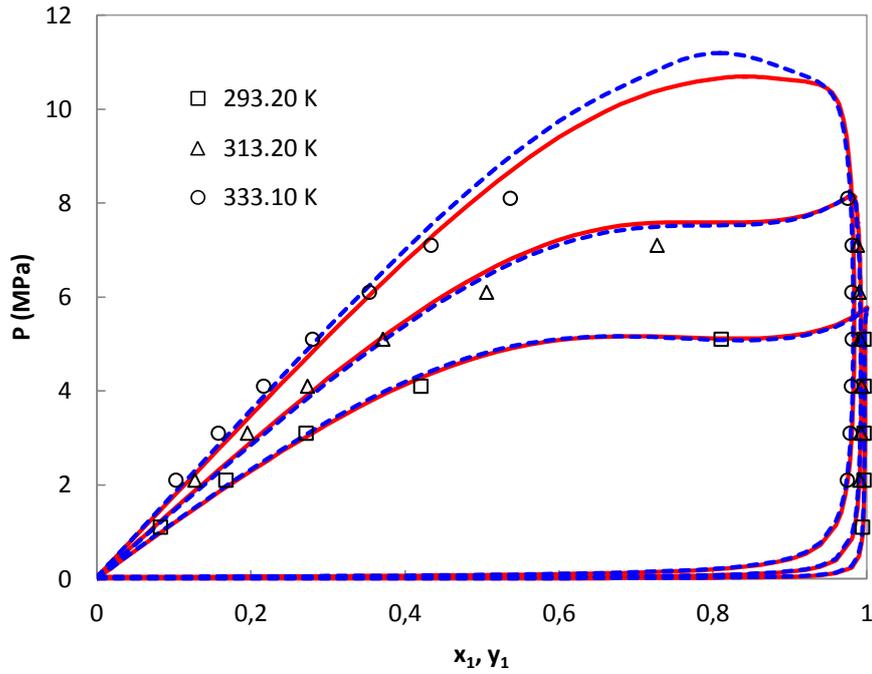
n-Hexane (1) + 2-Propanol (2)	493.15	0.1250	0.1169
	503.15	0.1210	0.1159
n-Hexane (1) + Ethanol (2)	473.15	0.1520	0.1459
	483.15	0.1611	0.1489
	493.15	0.1645	0.1239
	503.15	0.1598	0.1349
Propane (1) + Méthanol (2)	313.55	0.0499	0.0499
	327.95	0.0449	0.0449
	343.21	0.0619	0.0619
Propane (1) + Ethanol (2)	313.58	0.0489	0.0489
	333.99	0.0539	0.0539
	349.78	0.0729	0.0729
CO <sub>2</sub> (1) + Styrène (2)	333.15	0.0456	0.0445
	338.15	0.0511	0.0507
	343.15	0.0508	0.0502
	348.15	0.0503	0.0497



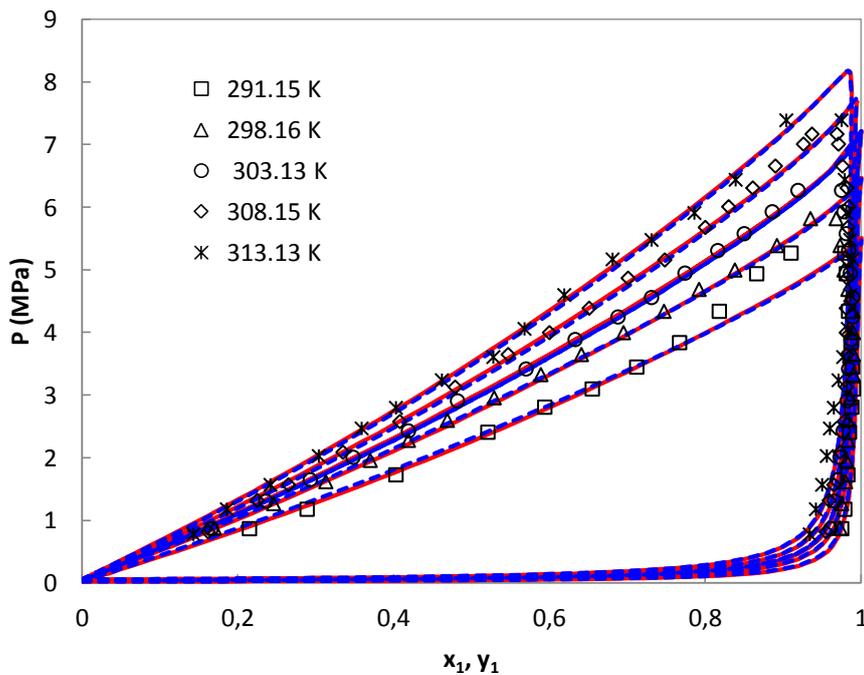
**Figure III.7 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + 1\text{-butanol}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



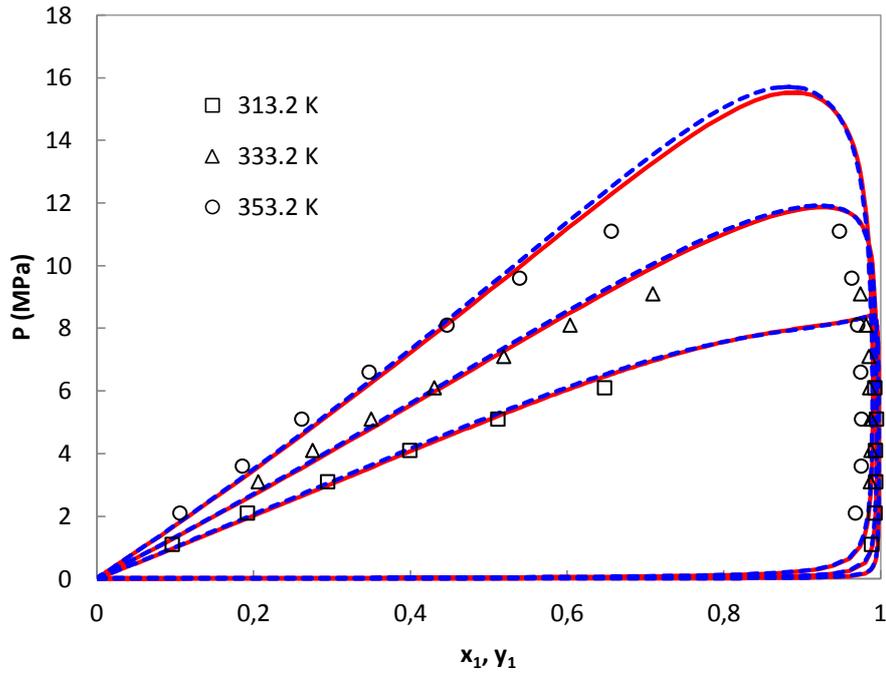
**Figure III.8 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + 1\text{-hexanol}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○ ◇) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



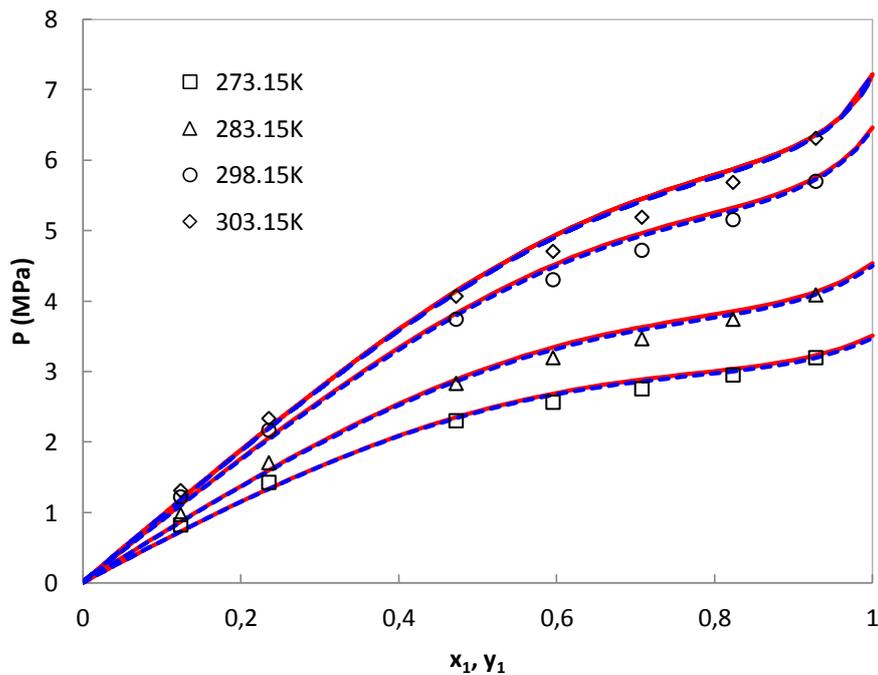
**Figure III.9 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + 2\text{-propanol}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



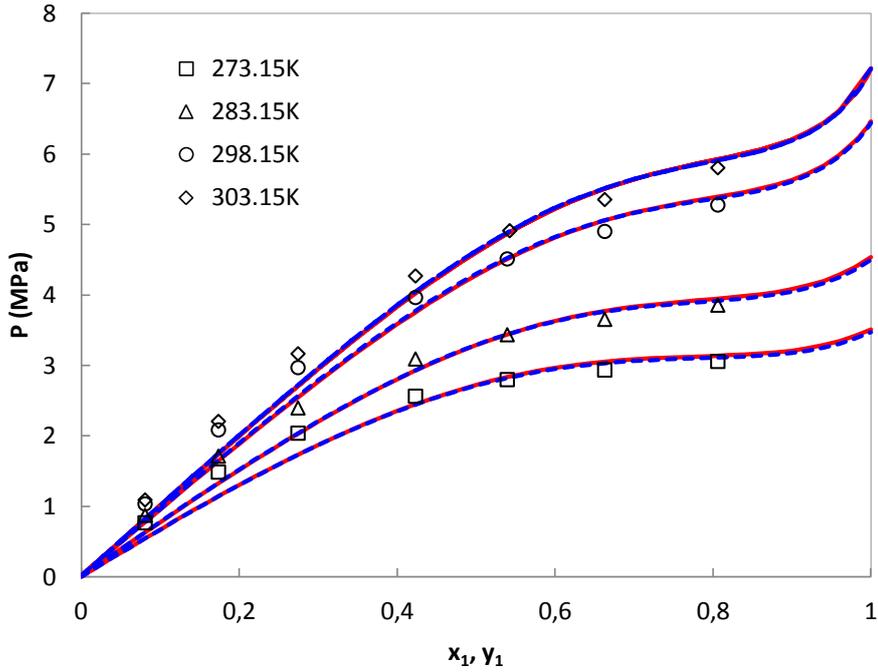
**Figure III.10 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{acétone}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○ ◇ \*) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



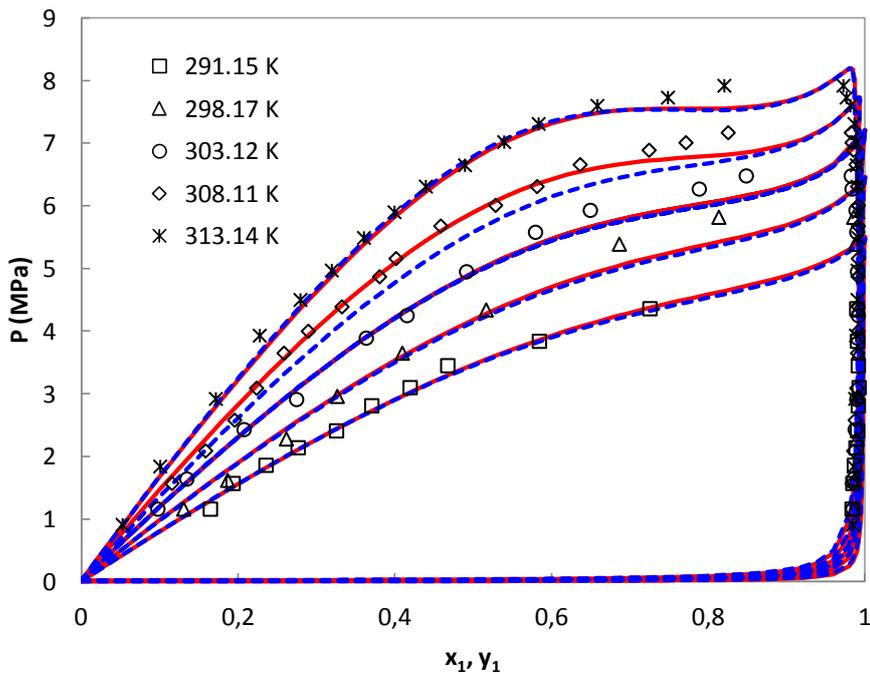
**Figure III.11 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{acide acétique}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



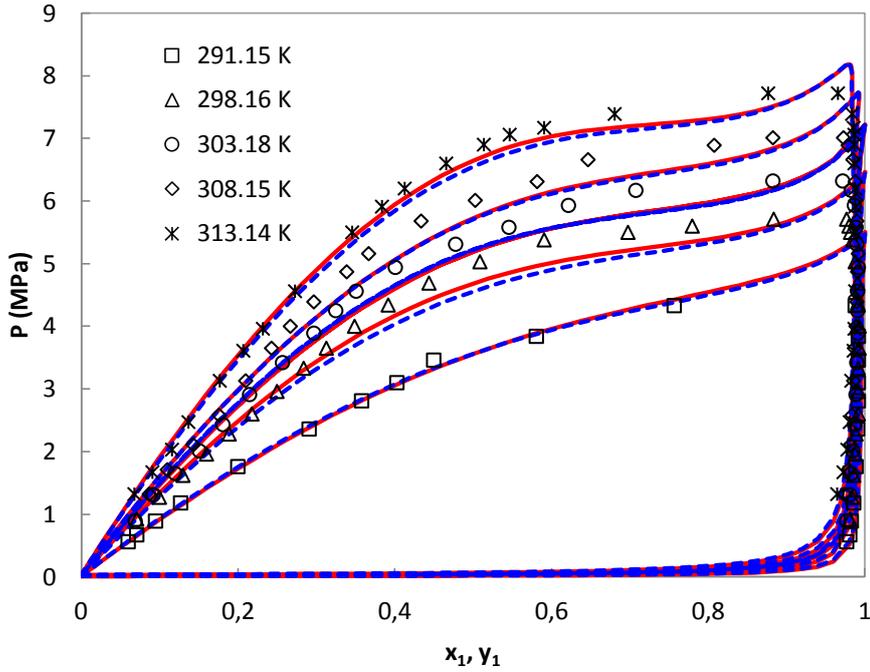
**Figure III.12 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{benzène}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○ ◇) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



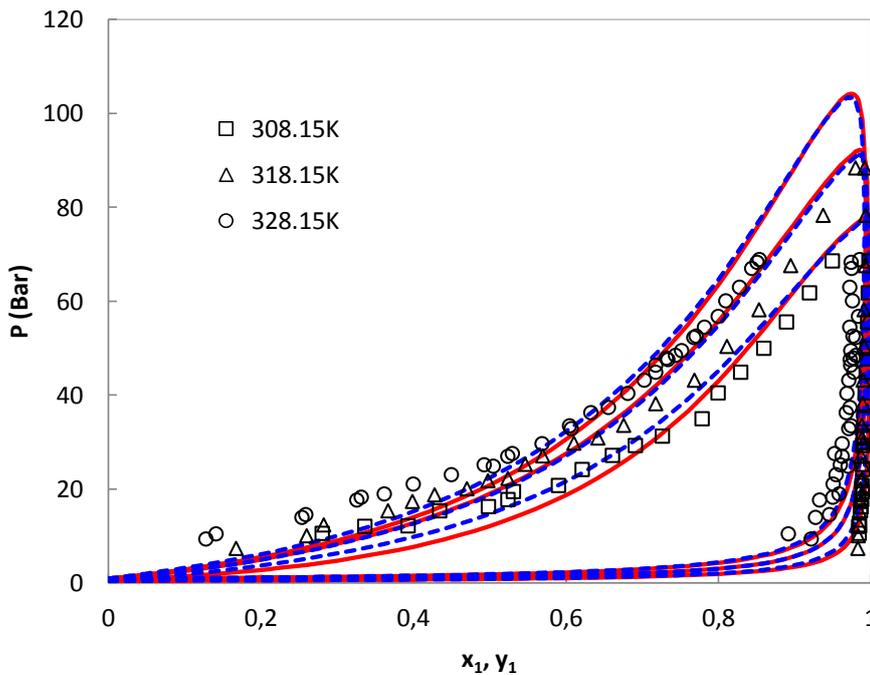
**Figure III.13 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + cyclohexane(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. ( $\square \Delta \circ \diamond$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



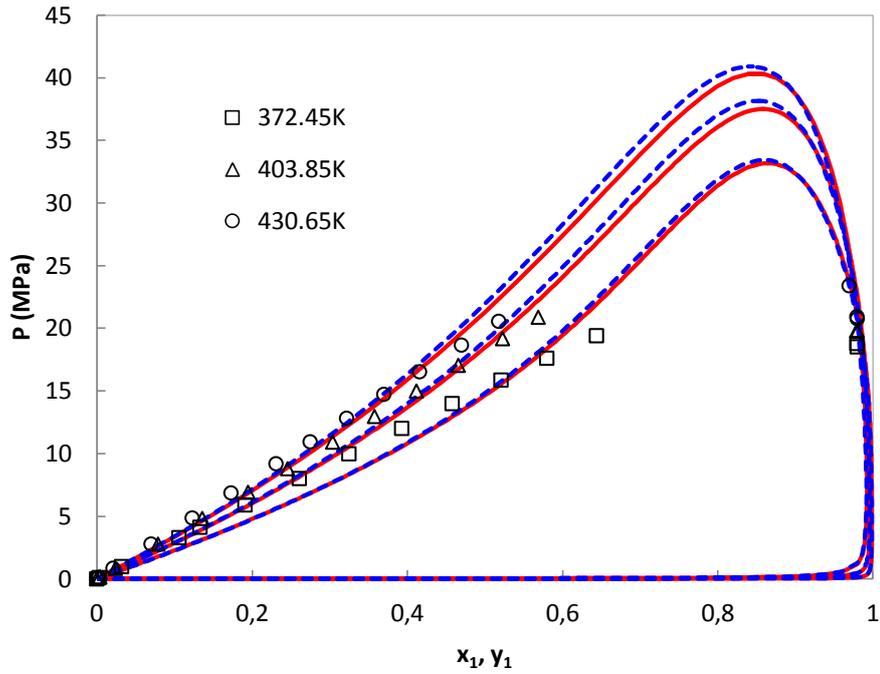
**Figure III.14 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \acute{e}thanol(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. ( $\square \Delta \circ \diamond *$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



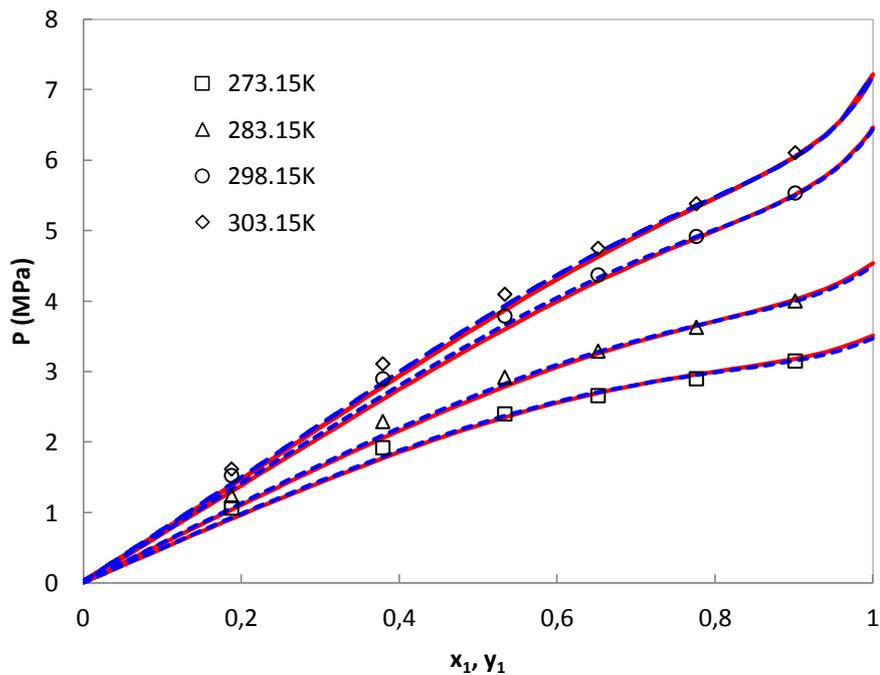
**Figure III.15 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{méthanol}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○ ◇ \*) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



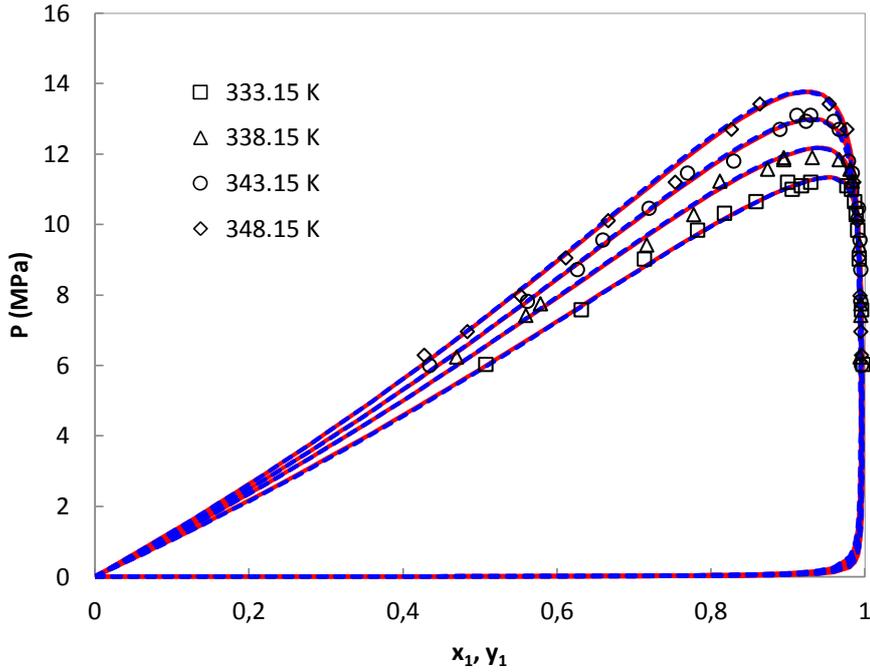
**Figure III.16 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{acétate de méthyle}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



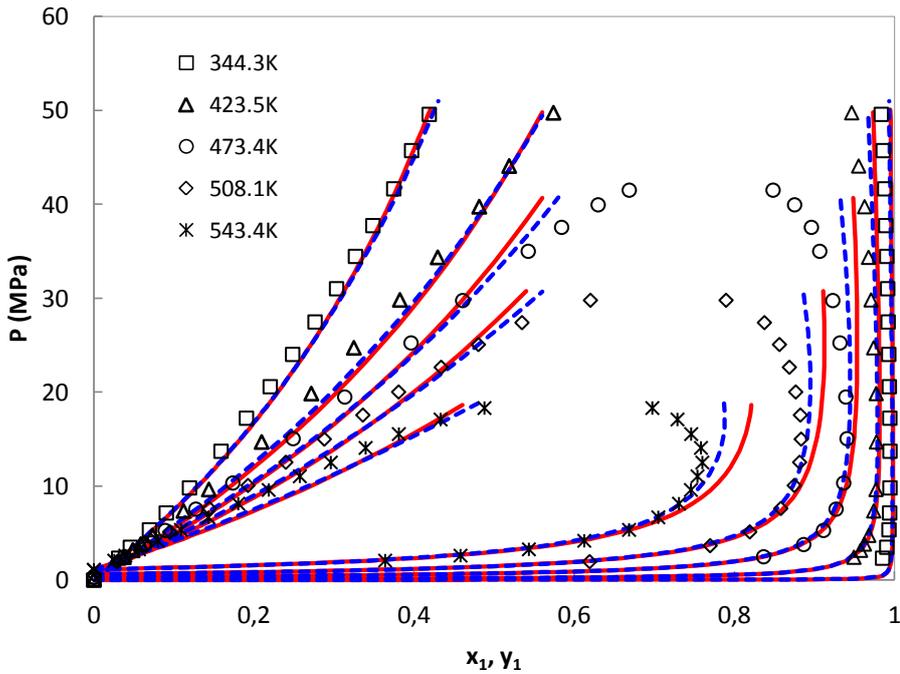
**Figure III.17 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + \text{naphthalène}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



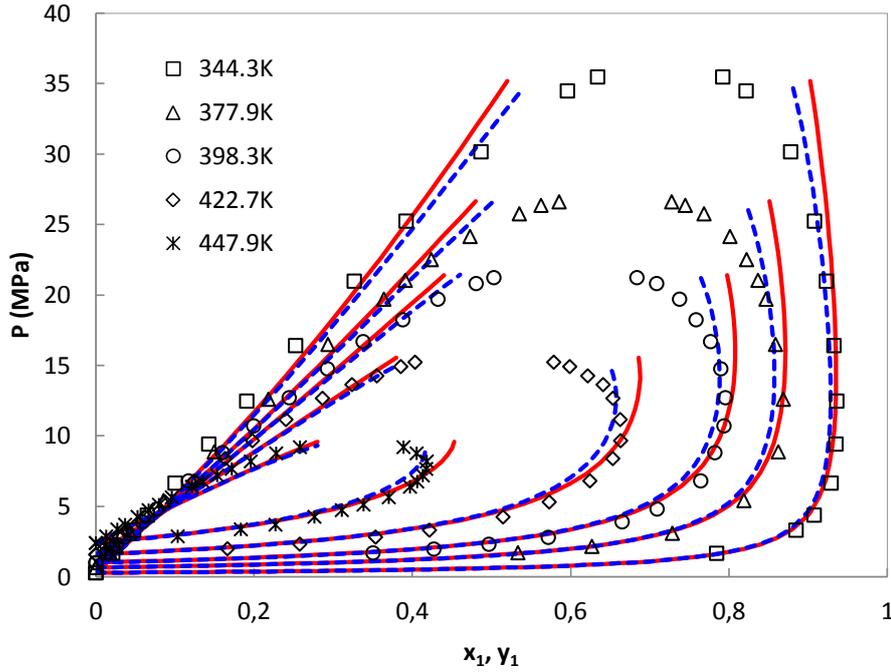
**Figure III.18 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + n\text{-hexane}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. (□ Δ ○ ◇) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



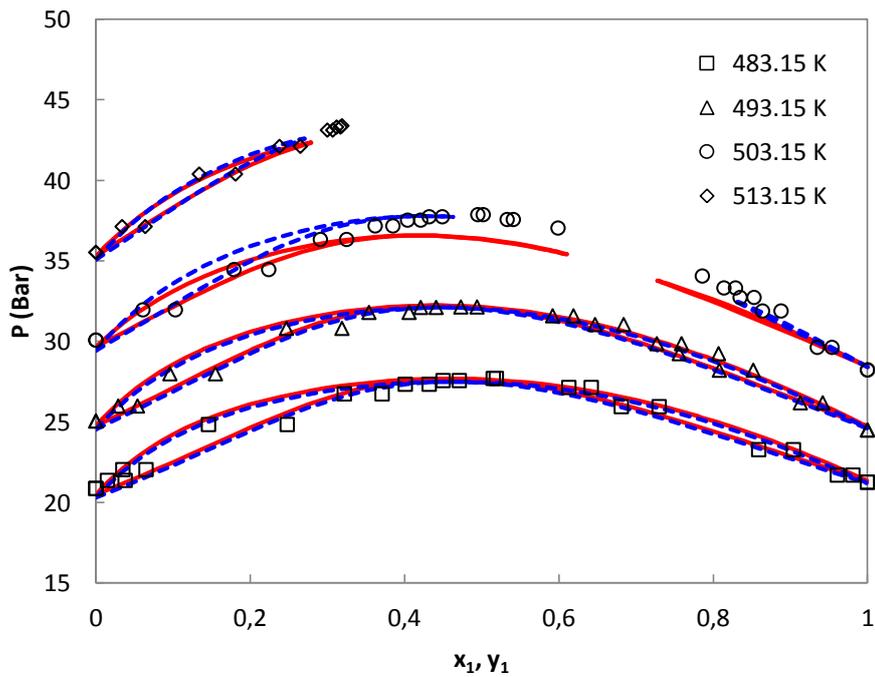
**Figure III.19 :** Modélisation VLE du système  $CO_2(1) + styrene(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. ( $\square \Delta \circ \diamond$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



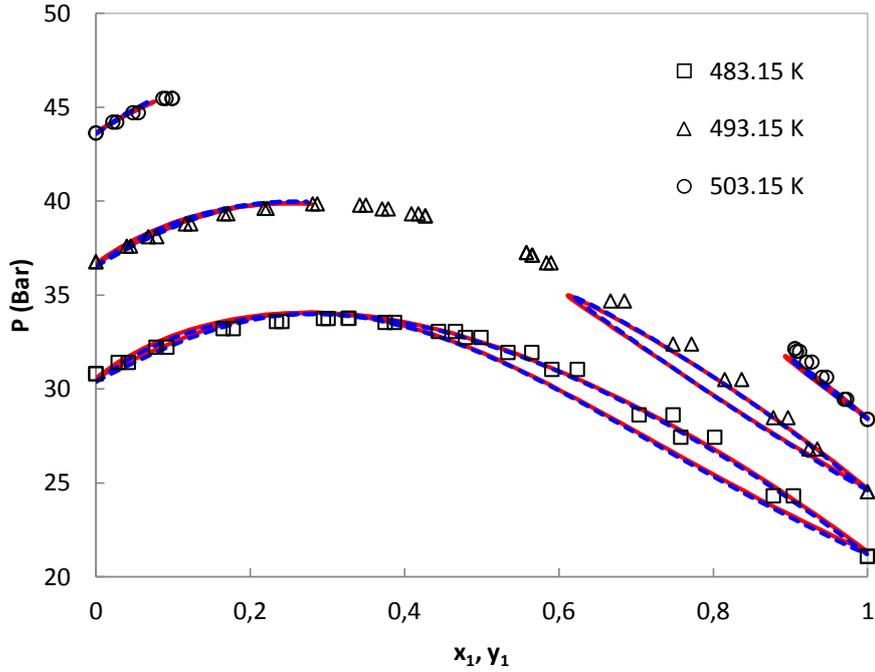
**Figure III.20 :** Modélisation VLE du système  $N_2(1) + n-nonane(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. ( $\square \Delta \circ \diamond *$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



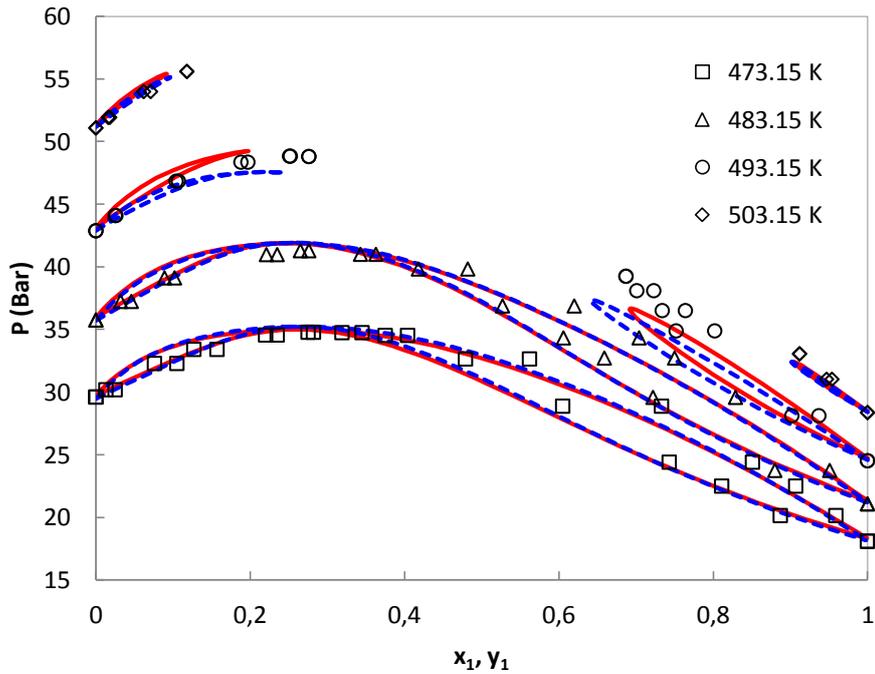
**Figure III.21 :** Modélisation VLE du système  $N_2(1) + n\text{-pentane}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. ( $\square \triangle \circ \diamond *$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



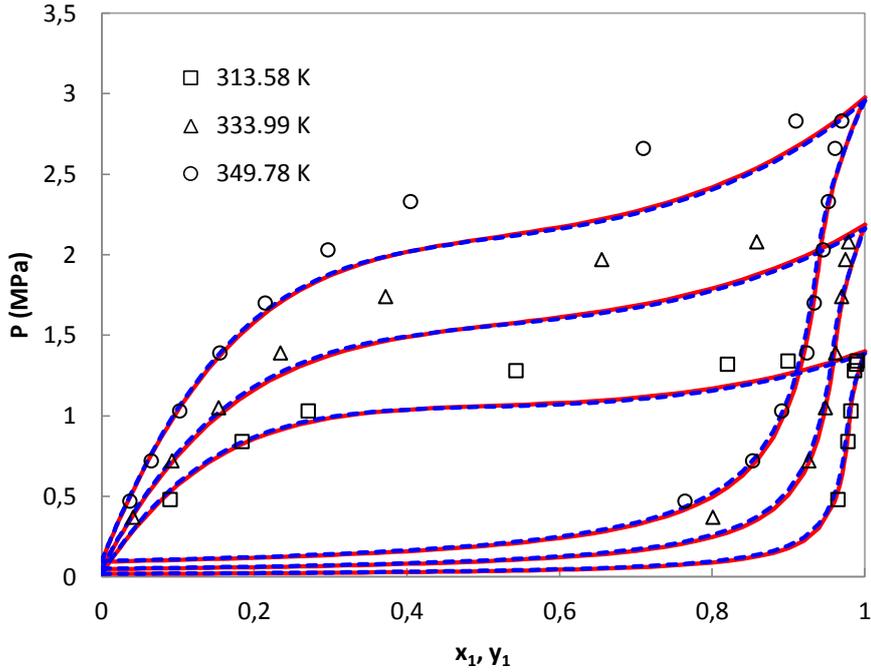
**Figure III.22 :** Modélisation VLE du système  $n\text{-hexane}(1) + 1\text{-propanol}(2)$  en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - - : PR. ( $\square \triangle \circ \diamond$ ) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



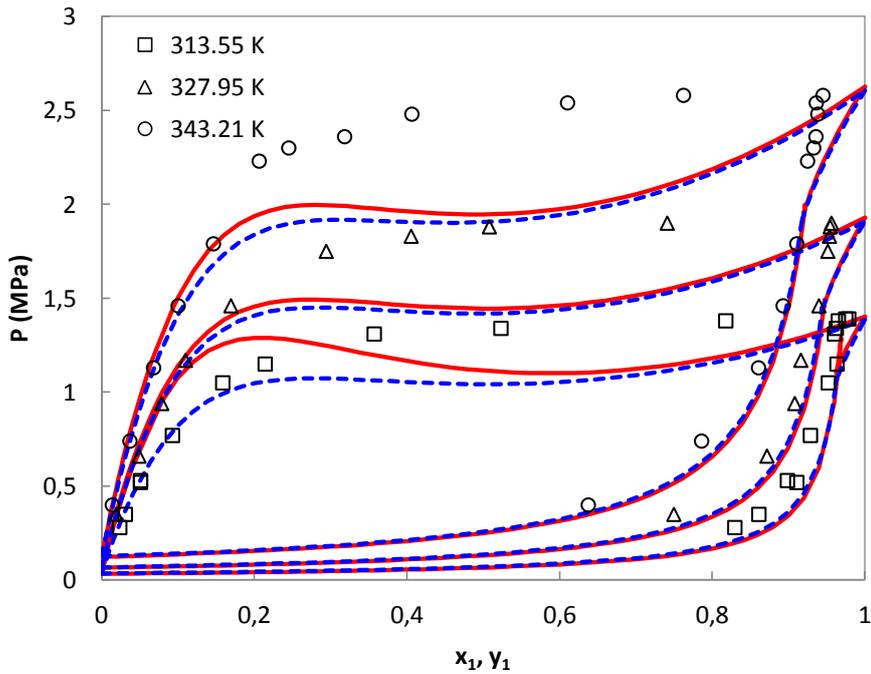
**Figure III.23 :** Modélisation VLE du système *n*-hexane(1) + 2-*propanol*(2) en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ △ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



**Figure III.24 :** Modélisation VLE du système *n*-hexane (1) + *éthanol* (2) en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ △ ○ ◇) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



**Figure III.25 :** Modélisation VLE du système *propane* (1) + *éthanol* (2) en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.



**Figure III.26 :** Modélisation VLE du système *propane*(1) + *méthanol* (2) en utilisant les deux EoS cubiques. — : SRK ; - - : PR. (□ Δ ○) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

---

# Conclusion

---

Les équations d'état jouent un rôle central dans la prédiction des équilibres entre phases des systèmes à deux ou plusieurs constituants. Les recherches relatives aux comportements de phases, à partir des équations d'état, ont permis une meilleure compréhension de l'ensemble des capacités des équations d'état et ont fourni un aperçu des conséquences du comportement intermoléculaire sur les équilibres entre phases des systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

La première équation d'état cubique a été proposée par van der Waals en 1873. Elle a été suivie par de nombreuses autres équations d'état dites cubiques, dont celles de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) et Peng-Robinson (1976). Par la suite, de nombreuses équations, avec des fondements plus théoriques, ont été proposées.

La grande utilité d'une équation d'état est sa capacité à prédire les équilibres entre phases des mélanges binaires ou à plusieurs constituants. En effet, une équation d'état utilisée pour les fluides purs peut être valable pour les mélanges. Dans ce cas, un recours aux règles de mélange et règles combinées qui relient les propriétés des composés purs à celles du mélange est à effectuer.

Dans le cadre de ce travail, nous avons présenté, dans un premier temps, les principales équations d'état cubiques. Nous avons, également, mis l'accent sur leurs performances quant à leurs applications éventuelles aux équilibres entre phases.

Parmi ces nombreuses équations, nous avons appliqué les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson afin de modéliser les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à hautes pressions pour divers systèmes binaires dont les données expérimentales sont rapportées dans la littérature.

A ces deux équations d'état, les règles de mélange classiques ont été appliquées.

Pour certains systèmes binaires étudiés, les calculs ont été effectués en considérant  $k_{ij} \neq 0$  afin de corrélérer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P-x-y).

Les faibles valeurs de  $k_{ij}$  sont des fonctions indépendantes de la température; Elles peuvent, par conséquent, être utilisées pour prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures (extrapolation).

Les valeurs des paramètres d'interaction  $k_{ij}$ , de l'équation d'état Peng-Robinson, sont, par ailleurs, comparables à celles obtenues à l'aide de l'équation d'état cubique SRK pour les mêmes systèmes.

La prédiction des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur nous a permis de montrer que les équations SRK et PR étaient capables de prédire, correctement, les courbes d'ébullition et de rosée, sur tout l'intervalle de composition (y compris au voisinage de  $x_1 = 0$  et  $x_2 = 1$ ) pour cette catégorie de systèmes aux hautes pressions.

Pour les systèmes possédant des diagrammes de phases proches de l'état supercritiques, une reproduction qualitative est néanmoins observée pour les deux équations état.

Les résultats obtenus, dans ce travail, sont d'une importance particulière aussi bien du point de vue fondamental, pour la compréhension des équilibres entre phases et des interactions moléculaires, que pratique puisque les ingénieurs des industries pétrolière et chimique ont un réel besoin dans leurs travaux d'équations d'état dont les capacités prédictives sont importantes particulièrement aux hautes pressions.

---

# Bibliographie

---

Abbott, M. M. ; “Cubic Equation of State : An Interpretive Review,” *Equation of State in Engineering and Research*, Adv. in Chemistry Ser., Chao, K. C. and Robinson, R. L. eds. American Chemical Society, Washington, DC. **1979**, 128, 47-70.

Adachi, Y. ; Lu, B. C. Y. ; Sugie, A. H. Three parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria* **1983**, 13, 133-142.

Akgün, M. ; Emel, D. ; Baran, N. ; Akgün, N. A. ; Deniz, S. ; Dinçer, S. Styrene – carbon dioxide phase equilibria at high pressures. *J. of Supercritical Fluids* **2004**, 31, 27-32.

Anderko, A. Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria* **1990**, 61, 145-225.

Bamberger, A. ; Sieder, G. ; Maurer, G. High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *Journal of Supercritical Fluids* **2000**, 17, 97-110.

Bamberger, A.; Maurer, G. High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K. *J. Chem. Thermodynamics* **2000**, 32, 685-700.

Chen, H.I. ; Chang, P.H. ; Chen, J. High-Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide + 1-Butanol, and Carbon Dioxide + water + 1-Butanol Systems. *J. Chem. Eng. Data*. **2002**, 47, 776-780.

Chiehming, J. C. ; Kou-Lung, C. ; Chang-Yih, D. A new apparatus for the determination of P – x – y diagrams and Henry’s constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids* **1998**, 12, 223-237.

Chul Oh, B. ; Kim, Y. ; Shin, H. Y. ; Kim, H. Vapor-liquid equilibria for the system 1-propanol + n-hexane near the critical region. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 220, 41-46.

Dahl, S. ; Michelsen, M. L. High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation of state. *AIChE J.* **1990**, 36, 1829-1836.

Daridon J-L. Mesure et représentation des équilibres de phases sous pression de mélange d'eau, de paraffines et dioxyde de carbone. *Thèse de Doctorat*, Université de Pau et des Pays de l'Adour. **1992**.

Elizalde-Solis, O. ; Galicia-Luna, L. A ; Sandler, S. I ; Sampayo-Hernandez, J. G. Vapor-liquid equilibria and critical points of the CO<sub>2</sub> + 1-hexanol and CO<sub>2</sub> + 1-heptanol systems. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, 210, 215-227.

Elliott, J. R. ; Rainwater, J. C. The Bancroft point and vapor-liquid equilibria in the system benzene + isopropanol. *Fluid Phase Equilibria* **2000**, 175, 229-236.

Erwan, P. Modélisation des propriétés PVTX des fluides du système H<sub>2</sub>O – gaz prenant en compte l'association par liaisons hydrogènes et les interactions dipolaires. *Thèse de Doctorat*, Université Henri Poincaré Nancy-I. **2006**.

Fuller, G. G. A modified Redlich-Kwong-Soave Equation of state capable of representing the liquid state. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1976**, 34, 4351-4363.

Hadj-Kali, M. K. Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide – vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes. *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse. **2004**.

Harmens, A. ; Knapp, H. Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal substances. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, 291-294.

Harris, A. R. ; Wilken, M. ; Fischer, K. ; Letcher, M. T. ; David Raal, J. ; Ramjugernath, D. High pressure vapor-liquid equilibrium measurements of carbon dioxide with naphthalene and benzoic acid. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 260, 60-64.

Hervey, A. H. ; Peskin, A.P. ; Klein, S.A. NIST/ASME Steam. NIST Standard references database 10 for pure water. *IAPWS*, **1996**.

Huron, M. J. ; Vidal, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1979**, 3, 255-271.

Ji, W. R. ; Lempe, D. A. A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 147, 85-103.

Joung, S. N. ; Shin, Y. H. ; Kim, S. H. ; Yoo, K.P. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data and Modeling of Propane + Methanol and Propane + Ethanol Systems. *J. Chem. Eng. Data.* **2004**, *49*, 426-429.

Kaminishi, G. I. ; Yokoyama, C. ; Takahashi, S. Vapor Pressures of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Benzene, n-Hexane and Cyclohexane up to 7 Mpa. *Fluid Phase Equilibria* **1987**, *34*, 83-99.

Kontogeorgis, G. M. ; Voutsas, E. C. ; Yakoumis, I. V. ; Tasios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 4310-4318.

Kubic, W. L. A modification of the Martin Equation of state for calculating vapour liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* **1982**, *9*, 79-97.

Mathias, P. M. A Versatile Phase Equilibrium Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1983**, *22*, 385-391.

Mathias, P. M. ; Copeman, T. W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures : Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria* **1983**, *13*, 91-108.

Michelsen, M. A modified HOUON- VIDAL mixing rule fore cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria* **1990**, *60*, 213-219.

Panagiotopoulos, A. Z. ; Reid, R. C. New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems. *ACS Symp.* **1986**, *300*, 571-582.

Patel, N. C. ; Teja, A. S. A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **1982**, *37*, 463-473.

Péneloux, A. ; Rauzy, E. ; Fréze, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria* **1982**, *8*, 7-23.

Peng, D. Y. ; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, *15*, 59-64.

Pfohl, O. ; Giese, T. ; Dohrn, R. ; Brunner, G. Comparison of 12 Equations of State with Respect to Gas-Extraction Processes : Reproduction of Pure-Component Proper-

ties when Enforcing the Correct Critical Temperature and Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2957-2965.

Pitzer, K. S. ; Lipmann, D. Z. ; Jr Curl, R. F. ; Huggins, C. M. ; Petersen, D. F. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3433.

Poling, B. E. ; Prausnitz, J. M. ; O'Connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5<sup>th</sup> Edition **2001**.

Redlich, O. ; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, *44*, 233-244.

Sadus, R. J. ; Wei, Y. S. Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria Vol. 46, No. 1. *Journal Review* **2000**.

Schmidt, G. ; Wenzel, H. A modified van der Waals type equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35*, 1503-1512.

Schwinghammer, S. ; Siebenhofer, M. ; Marr, R. Determination and modeling of the high-pressure vapor-liquid equilibrium carbon dioxide-methyl acetate. *J. of Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 1-6.

Senger, J. V. ; Kayser, R. F. ; Peters, C. J. ; White Jr, H. J. Equations of state for fluids and fluid mixtures Vol1 – Vol2. *IUPAC – Elsevier* **2000**.

Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., White Jr, H. J. Equation of state for fluids and fluid mixtures. Vol5. *IUPAC – Elsevier* **2000**.

Seo, J. ; Lee, J. ; Kim, H. Isothermal vapor-liquid equilibria for the system ethanol and n-hexane in the near critical region. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *182*, 199-207.

Seo, J. ; Lee, J. ; Kim, H. Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for the 2-Propanol + n-Hexane System near the Critical Region. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 856-859.

Silva-Oliver, G. ; Eliosa-Jimenez, G. ; Garcia-Sanchez, F. ; Avendano-Gomez, J. R. High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen + n-pentane system. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *250*, 37-48.

Silva-Oliver, G. ; Eliosa-Jiménez, G. ; Garcia-Sanchez, F. ; Avendano-Gomez, J. R. High-pressure vapor-liquid equilibria in the nitrogen + n-nonane system. *J. of Supercritical Fluids* **2007**, *42*, 36-47.

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

Soave, G. Improvement of the van der Waals equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39*, 357-369.

Stryjek, R. ; Vera, J. H. PRSV : An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1986a**, *64*, 323-333.

Stryjek, R. ; Vera, J. H. PRSV : An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1986b**, *64*, 334-340.

Twu, C.H. ; Coon, J. E. ; Cunningham, J. R. A new generalized alpha function for cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, *105*, 49-59.

Valderrama, J. O. Reviews The State of the Cubic Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1603-1618.

Van der Waals. The equation of state of gases and liquids. *Nobel Lectures in Physics* **1873**, *1*, 264-265.

Vidal, J. Thermodynamique application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. **1997**, *Editions Technip*.

Wong, D. S. H. ; Sandler, S. I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE J.* **1992**, *38*, 671-680.

Yakoumis, I. V. ; Kontogeorgis, G. M. ; Voutsas, E.C. ; Hendriks, E.M. ; Tassios, D.P. Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4175-4182.

Yakoumis, I. V. ; Kontogeorgis, G. M. ; Voutsas, E.C. ; Tassios, D. P. Vapor-liquid equilibria for alcohol / hydrocarbon systems using the CPA Equation of State. *Fluid. Phase. Equilibria.* **1997**, *130*, 31-47.

## Résumé

L'objectif de ce travail est la modélisation des équilibres entre phases à hautes pressions à l'aide des équations d'état pour différents systèmes binaires.

Les calculs ont été effectués en utilisant deux équations d'état cubiques (Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson) dérivées de l'équation de van der Waals ainsi que les règles de mélange quadratiques.

Les valeurs des coefficients d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) ont été optimisées afin d'obtenir une représentation correcte des diagrammes P-x-y.

Les résultats obtenus dans ce travail concordent avec les données expérimentales, l'équation d'état Peng-Robinson s'est révélée plus efficace.

**Mots clés :** Equations d'état, modélisation, pression, propriétés thermodynamiques.

## Abstract

The goal of the present work is modeling the fluid phase equilibria of mixtures at high pressures.

In the first part, we presented the most known and used cubic equations of state derived from the vdW equation of state such as cubic equations of state and the ones with a molecular basis (equations of state for molecules in chains or equations of status containing associated fluids). Additionally, the main mixing rules used in literature have been reported in detail.

The calculation of (P-x-y) at high pressure for several binary mixtures have been performed using two cubic equations of state: Soave-Redlich-Kister and Peng-Robinson. The quadratic mixing rules has also been used. The results were compared with experimental data reported by various authors.

For all investigated systems, using the optimized values of binary interaction parameters  $k_{ij}$ , the (P-x-y) diagrams were well represented using both equations of state with quadratic mixing rule.

**Keywords:** Equation of state, modeling, pressure, thermodynamic properties.

## ملخص

إنّ الهدف من إنجاز هذه الدراسة يكمن في نمذجة التوازنات الناتجة عن التحولات المرحلية والتي تخضع لضغوطات عالية ولا تتم هذه النمذجة إلا بالإعتماد على معادلات الحالة فيما يخص الأنظمة الثنائية.

إعتمدنا على المعادلات التكميلية لإجراء الحسابات (Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson) وهذه المعادلات مشتقة من معادلة van der Waals كما تمت الإشارة إلى المقاييس التربيعية الخاصة بالامتزاج ومن جهة أخرى قمنا بإضافة قيمة أكبر إلى معامل التفاعل الثنائي ( $k_{ij}$ ) من أجل الحصول على رسم بياني مقبول وبالتالي كانت النتائج المحصل عليها جد متلائمة مع المعطيات التجريبية والملاحظ أنّ معادلة الحالة Peng-Robinson ناجعة إلى أقصى درجة.

**المصطلحات المفتاحية :** معادلات الحالة، نمذجة، ضغط، خصائص دينامحرارية.