



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Batna 2-Mostafa Benboulaïd

Faculté de Technologie

Département de Mécanique

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de :

Docteur en Sciences en Génie mécanique

Option : Energétique

Sous le Thème :

Etude des Points Critiques Pour les Fluides Frigorigènes

Présentée par :

GRINE Hichem

Devant le jury composé de :

Mr. BOUGRIOU Cherif	Prof. Université de Batna 2	Président
Mr. MADANI Hakim	Prof. Université de Batna 2	Rapporteur
Mr. TAMENE Youcef	MCA. Université de Batna 2	Examineur
Mr. FAHLOUL Djamel	Prof. Université de Batna 1	Examineur
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	Prof. Université de Biskra	Examineur
Mr. ADOUANE Belkacem	Prof. Université de Batna 1	Examineur

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

A ma mère, à mon père

A ma petite famille

A mes enseignants et professeurs

A tous mes amis et frères

A tous ce qui croient en dieu

Je dédie ce travail

Remerciements

Avant tout je remercie mon Dieu ALLAH, le tout-puissant et pour la bénédiction du succès pour accomplir ce travail. Aussi mes remerciements s'adressent à mes parents pour leur soutien inconditionnel et de leurs prières contenues tout le long de mes études et ma vie.

Mes premiers remerciements vont spécialement à mon directeur de thèse, mon frère en ALLAH, MADANI Hakim, professeur à l'Université de Batna, pour l'encadrement et la proposition de cette thèse, pour ses qualités scientifiques et pédagogiques, pour son humilité, pour son assistance précieuse et pour son disponibilité, pour m'avoir conseillé et guidé tout le long de la réalisation de ce travail.

J'exprime tous mes plus vifs remerciements à mon encadreur d'Ingéniorat d'Etat et de Magister, Monsieur BOUGRIOU Cherif Professeur du département de mécanique de la faculté de technologie de l'université de Batna 2, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.

Je remercie également les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'apporter leur jugement critique sur cette étude : Monsieur TAMENE Youcef Maître de Conférences classe (A) à l'université de Batna 2, FAHLOUL Djamel professeur à l'université de Batna 1, MERZOUGUI Abdelkrim Professeur à l'Université de Biskra et ADOUANE Belkacem Professeur à l'université de Batna 1 examinateurs de ce travail.

Mes derniers remerciements s'adressent à l'ensemble du Hall technologie et du Laboratoire d'Etudes des Systèmes Energétiques Industriels(LESEI) particulièrement Dr. FEDALI pour son aide et ses conseils.

Merci à tous ...

Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Sommaire	
Nomenclature	i
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Les Diagrammes de Phases et la Classification de KONYNENBURG et SCOTT	
Introduction	4
1. Comportement de phases des systèmes thermodynamiques	5
1.1 Les diagrammes de phases	5
1.2 Variance et Règle de phases de GIBBS	5
1.3 Comportement de phases des mélanges binaires	6
1.3.1 A Basse Température et Basse Pression	6
1.3.1.1. Point de bulle et point de rosée	7
1.3.1.2. Phénomènes d'azéotrope	8
1.3.2. A Haute Température et Haute Pression	9
1.3.2.1. Point critique et lieu des points critiques	9
1.3.2.2 Point critique des corps purs	10
1.3.2.3 Point critique des mélanges binaires	11
1.4. Classification de van KONYNENBURG et SCOTT	15
1.4.1 Diagrammes de type I	15
1.4.2 Diagrammes de type II	16
1.4.3 Diagrammes de type III	17
1.4.4 Diagrammes de type IV	18
1.4.5 Diagrammes de type V	19
1.4.6 Diagrammes de type VI	20
Conclusion	21
CHAPITRE II : Méthodes de Calcul et détermination des points critiques	
2.1. Introduction	22
2.2. Etudes expérimentales de détermination des points critiques	22
2.2.1. Généralités sur les méthodes expérimentales	23
2.2.1.1. Méthodes analytiques / Méthodes synthétiques	24
2.2.1.2. Méthodes dynamiques / Méthodes statiques	24

2.2.1.3. Méthodes directes / Méthodes indirectes	25
2.2.2. Méthodes expérimentales de mesure des points critiques	25
2.2.2.1 Méthode statique	25
2.2.2.2. Méthode dynamique	26
2.2.2.3. Méthode PVT	26
2.2.2.4. Méthode acoustique	27
2.2.2.5. Autres méthodes expérimentales	27
2.3. Etudes théoriques pour le calcul des points critiques	28
2.3.1. Méthodes empiriques	28
2.3.1.1. Modèle des corrélations empiriques	28
2.3.1.2. Corrélation de CHUEH- PRAUSNITZ	29
2.3.1.3. Corrélation de LI	30
2.3.1.4. Corrélation de van POOLEN	31
2.3.2. Méthodes indirectes	33
2.3.2.1. Méthode de la volatilité relative	33
2.3.2.2. Méthode de loi d'échelles	37
2.3.3. Méthodes directes	40
2.3.3.1. Solution analytique d'équation d'état cubique (PVT)	40
2.3.3.1.1. Bref rappel sur les équations d'état	40
2.3.3.1.2. Méthode de résolution	42
2.3.3.2. Résolution numérique avec modèles thermodynamiques	46
2.3.3.2.1. Critère de stabilité	46
2.3.3.2.2. Méthode de HEIDEMANN-KHALIL	48
2.4. Conclusion	51

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction	52
3.1. Propriétés des corps purs	53
3.2. Exposition de l'étude	55
3.3. Systèmes binaires contenant les hydrocarbures	56
3.3.1. Tableaux des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)	57
3.3.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative	57
3.3.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles	58
3.3.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN	59
3.3.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques	60
3.3.1.5. Calcul des points critique par la solution analytique (PVT)	63
3.3.2. Illustration graphique des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)	64

3.4. Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone	65
3.4.1. Tableaux des résultats : CO ₂ (1) + R1234yf (2)	66
3.4.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative	66
3.4.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles	67
3.4.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN	68
3.4.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques	69
3.4.1.5. Calcul des points critiques par la solution analytique (PVT)	71
3.4.2. Illustration graphique des résultats : CO ₂ (1) + R1234yf (2)	73
3.5. Systèmes binaires contenant les alcools	74
3.5.1. Tableaux des résultats: Propanol (1) + cyclohexane (2)	75
3.5.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative	75
3.5.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles	76
3.5.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN	77
3.5.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques	78
3.5.1.5. Calcul des points critiques par la solution analytique (PVT)	80
3.5.2. Illustration graphique des résultats: Propanol (1) + cyclohexane (2)	82
Conclusion	84
CHAPITRE IV : RESULTATS OBTENUS SUR L'ENSEMBLE DES SYSTEMES ETUDIES :	
TABLEAUX ET GRAPHES	
Introduction	85
4.1. Tableaux et illustration graphique des résultats	86
4.1.1. Résultats pour les systèmes binaires d'hydrocarbures	87
N° 1 : Propane (1) + n- Octane (2)	87
N°2 : Méthane (1) + Ethane (2)	89
N° 3: Ethane (1) + Propane (2)	92
N° 4: n-Pentane (1) + n-Hexane (2)	94
N° 5: n-Hexane (1) + n-Heptane (2)	96
N° 6: Ethane (1) + n-Butane (2)	98
N° 7: Propane (1) + n-Butane (2)	100
N° 8: Propane (1) + n- Pentane (2)	102
N° 9: n-Hexane (1) + n-Octane (2)	104
N° 10: n-Heptane (1) + n-Décane (2)	106
N° 11: n-Octane (1) + n-Nonane (2)	108
N° 12: Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)	110
N°13: Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)	112
Conclusion	114

Sommaire

4.1.2. Résultats pour les systèmes binaires contenant CO ₂	115
N° 14: Dioxyde de carbone (1) + Trans-1, 3, 3,3-Tetrafluoropropene (2)	115
N° 15: Dioxyde de carbone (1) + 2, 3, 3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (2)	117
N° 16: Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)	119
N° 17: n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)	122
Conclusion	124
4.1.3. Résultats pour les systèmes binaires contenant alcool	125
N° 18: Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol (2)	125
N° 19: Propanol (1) + cyclohexane (2)	128
N° 20: n-Butane (1) + Ethanol (2)	130
N° 21: Ethanol (1) + n-Pentane (2)	132
N° 22: Ethanol (1) + n-Hexane (2)	134
Conclusion	136
4.2. Systèmes binaires d'hydrofluorocarbures	137
N° 23: Hexafluoroéthane(1)+1, 1,1-Trifluoroéthane (2)	137
N° 24: Hexafluoroéthane(1) + n-Butane (2)	139
Conclusion	141
4.3. Tableau global de comparaison des résultats pour chaque famille	141
4.4. Lignes critiques de quelques ensembles des mélanges	143
Conclusion	148
Conclusion générale	149
Bibliographie	151
ANNEXES	165

Nomenclature

Lettres latines

<i>a</i>	Paramètre de l'équation d'état (paramètre énergétique) [J. m ³ .mol ⁻²]
<i>A</i>	Energie libre d'Helmholtz [J], Paramètre dans les équations des calculs
<i>b</i>	Paramètre de l'équation d'état (covolume molaire) [m ³ .mol ⁻¹]
<i>B</i>	Paramètre dans les équations des calculs
<i>c</i>	Nombre de constituants, vitesse du son
<i>C</i>	Paramètre dans les équations des calculs
<i>f</i>	Fonction polynomiale
<i>F</i>	Propriété par l'approche empirique
<i>G</i>	Enthalpie libre de GIBBS [J]
<i>U</i>	Energie interne [J]
<i>K_i</i>	Coefficient de partage du constituant <i>i</i>
<i>k_{ij}</i>	Paramètre d'interaction binaire
<i>M</i>	Masse molaire [g.mol ⁻¹]
<i>n</i>	Nombre de moles [mol]
<i>N</i>	Nombre des points totaux
<i>P</i>	Pression [bar], [psi]
<i>q</i>	Elément de la matrice
<i>Q</i>	Matrice de calcul
<i>R</i>	Constante universelle des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
<i>T</i>	Température [K], [°R]
<i>v</i>	Volume molaire [m ³ .mol ⁻¹]
<i>V</i>	Volume [m ³]

S	Somme algébrique
u	Paramètre dans l'équation d'état de SCHMIDT ET WENZEL
w	Paramètre dans l'équation d'état de SCHMIDT ET WENZEL
x	Fraction molaire de la phase liquide
y	Fraction molaire de la phase vapeur
Z	Facteur de compressibilité
$\bar{A}, \dots \bar{E}$	constantes empiriques pour la corrélation de CHUEH-PRAUSNITZ
$C_{1b}, \dots C_{4b}$	Coefficients de l'équation de 3 ^{ème} degré en B_c
$C_{1Z}, \dots C_{4Z}$	Coefficients de l'équation de 3 ^{ème} degré en Z_c
G_{Ti}, G_{Pi}	Coefficients des corrélations de van POOLEN

Lettres grecques

α_i	Fonction alpha
α_{ij}	Volatilité relative
β	constante critique universelle utilisée dans les équations de la loi d'échelles
β_i	Paramètre utilisé dans les équations de computation des points critiques
ω	Facteur acentrique
μ	Paramètre ajustable dans la loi d'échelles, Potentiel chimique
τ_{ij}	L'interaction moléculaire (forces intermoléculaires)
v	Variance
φ	Nombre de phases
ϕ	Coefficient de fugacité
ϕ_i	Fraction critique volumique du constituant i de LI
λ_1, λ_2	Paramètres ajustables dans les équations des Lois d'échelles
θ_i	Fraction critique volumique du constituant i de CHUEH- PRAUSNITZ

Ω_a	Constate intervenant dans le paramètre a d'une équation d'état
Ω_b	Constate intervenant dans le paramètre b d'une équation d'état
∂	Dérivée partielle
Δ	Ecart en %

Indices et exposants

c	Propriété critique
cal	Propriété calculée
cb	Cricondenbar
cm	Critique de mélange
ct	Cricondentherm
exp	Propriété expérimentale
$init$	Propriété Initiale
i, j	Espèce moléculaire
L	Etat Liquide
r	Propriété Réduite
V	Etat Vapeur
1	Corps pur le plus volatil
2	Corps pur le moins volatil
*	Grandeur à température réduite
°	Etat en équilibre

Abréviations

ABS	Valeur absolue
BC	Bloc de Calcul
D.E.P.G	Diagramme d'Equilibre de Phases Globale

Delta	Déterminant
<i>Dif</i>	Paramètre désigne une différence algébrique
ELV	Equilibre Liquide-Vapeur
ER	Ecart Relatif
ERM	Ecart Relatif Moyen
EOS	Equation d'état
EXP	Donnée Expérimentale
F_{obj}	Fonction objective
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz (Gaz Warning Potentiel)
HFC	Hydrofluorocarbure
HK	Heidemann-Khalil
L	Phase Liquide
LL	Liquide-Liquide
LLV	Liquide-Liquide-Vapeur
LPC	Lieu Point Critique
LV	Liquide-Vapeur
Min	Minimum
ODP	Potentiel de destruction d'ozone (Ozone Depleting Potentiel)
PCTS	Point Critique Terminal Supérieur
PCTI	Point Critique Terminal Inférieur
PR	Equation de Peng-Robinson
RKS	Equation de Redlich Kwong Soave
vdW	Equation de van der Waals

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1. Type de lignes critiques des systèmes binaires selon la classification de KONYNENBURG et SCOTT	4
Figure 1.2 diagramme de phases isotherme ($T=T_0$) pour un mélange binaire	7
Figure 1.3. Diagramme de phases isobare ($P=P_0$) pour un mélange binaire	7
Figure 1.4. Configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires.	9
Figure 1.5 Diagramme pression-volume pour un corps pur	10
Figure 1.6. Relation pression-température pour un corps pur	11
Figure 1.7. Relation pression-température pour un mélange binaire	12
Figure 1.8. Le point critique dans un diagramme de phases binaire	13
Figure 1.9. Ligne des points critiques dans le plan $P-x_1, y_1$ pour $\text{CO}_2+\text{R227}$	13
Figure 1.10. Lieu des points critiques dans les différents plans (mélange: $\text{CO}_2+\text{R152a}$)	14
Figure 1.11. Lieu des points critiques pour deux mélanges binaires de CO_2	14
Figure 1.12. Diagrammes de type I dans le plan P-T	16
Figure 1.13. Diagramme de type II dans le plan P-T	17
Figure 1.14. Diagramme de type III dans le plan P-T	18
Figure 1.15. Diagramme de type IV dans le plan P-T	19
Figure 1.16. Diagramme de type V dans le plan P-T	19
Figure 1.17. Diagramme de type VI dans le plan P-T	20

Chapitre 2

Figure 2.1. Organigramme de la méthode de van POOLEN	32
Figure 2.2. Organigramme de la méthode de volatilité relative	35
Figure 2.3. Traçage de volatilité relative: (a) : $\alpha_{12}=f(x)$ - (b): $\alpha_{12}=f(P)$	36
Figure 2.4. Point critique dans le plan (P, x) par la méthode de volatilité relative	37
Figure 2.5. Organigramme et Algorithme de la méthode de loi d'échelles	39
Figure 2.6. Point critique dans le plan (P, x) par la méthode de loi d'échelles	40
Figure 2.7. Organigramme de calcul par la solution analytique (PVT)	45
Figure 2.8. Critère du plan tangent	47
Figure 2.9. Organigramme de procédure de calcul des points critiques par les modèles thermodynamiques	49

Figure 2.10. Calcul des points critiques par la méthode de HEIDEMANN-KHALIL	50
--	----

Chapitre 3

Figure 3.1. Volatilité relative (α_{12}) du mélange Propane (1) + n- Octane (2) en fonction de la fraction molaire	58
Figure 3.2. Ligne critique de système Propane (1) + n- Octane (2) dans le plan (T, x)	64
Figure 3.3. Ligne critique de système Propane (1) + n- Octane (2) dans le plan (P, x)	64
Figure 3.4. Ligne critique de système Propane (1) + n- Octane (2) dans le plan (P, T)	65
Figure 3.5. Volatilité relative (α_{12}) du mélange CO ₂ (1) + R1234yf (2) en fonction de la fraction molaire x_1	67
Figure 3.6. Ligne critique pour CO ₂ (1) + R1234yf (2) dans le plan (T, x)	73
Figure 3.7. Ligne critique pour CO ₂ (1) + R1234yf (2) dans le plan (P, x)	73
Figure 3.8. Ligne critique pour CO ₂ (1) + R1234yf (2) dans le plan (P, T)	74
Figure 3.9. Volatilité relative (α_{12}) du mélange Propanol (1) + cyclohexane (2) en fonction de la fraction molaire x_1	76
Figure 3.10. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (T, x)	82
Figure 3.11. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (P, x)	82
Figure 3.12. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (P, T)	83

Chapitre 4

Figure 4.1. Ligne critique de Propane +n-Octane dans les trois projections	88
Figure 4.2. Ligne critique de Méthane (1) + Ethane (2) dans les trois projections	91
Figure 4.3. Ligne critique d'Ethane (1) + Propane (2) dans les trois projections	93
Figure 4.4. Ligne critique de n-Pentane (1) +n-Hexane (2) dans les trois projections	95
Figure 4.5. Ligne critique de n-Hexane (1) +n-Heptane (2)	97
Figure 4.6. Ligne critique de n-Ethane (1) +n-Butane (2)	99
Figure 4.7. Ligne critique de Propane (1) + n-Butane (2)	101
Figure 4.8. Ligne critique de Propane (1) + n- Pentane (2)	103
Figure 4.9. Ligne critique de n-Hexane (1) + n-Octane (2)	105
Figure 4.10. Ligne critique de n-Heptane (1) + n-Décane (2)	107
Figure 4.11. Ligne critique de n-Octane (1) + n-Nonane (2)	109
Figure 4.12. Ligne critique de Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)	111
Figure 4.13. Ligne critique de Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)	113

Figure 4.14. Ligne critique de CO ₂ (1) + R1234yf (2)	116
Figure 4.15. Ligne critique de CO ₂ (1) + R1234ze(E) (2)	118
Figure 4.16. Ligne critique de CO ₂ (1) + n-Décane (2)	121
Figure 4.17. Ligne critique de n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)	123
Figure 4.18. Ligne critique de CO ₂ (1) + 1-Hexanol (2)	127
Figure 4.19. Ligne critique de Propanol (1) + cyclohexane (2)	129
Figure 4.20. Ligne critique de n-Butane (1) + Ethanol (2)	131
Figure 4.21. Ligne critique d’Ethanol (1) + n-Pentane (2)	133
Figure 4.22. Ligne critique d’Ethanol (1) + n-Hexane (2)	135
Figure 4.23. Ligne critique d’Hexafluoroéthane(1) +1, 1,1-Trifluoroéthane (2)	138
Figure 4.24. Ligne critique d’Hexafluoroéthane(1) +n-Butane (2)	140
Figure 4.25. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires de dioxyde de carbone (CO ₂)	144
Figure 4.26. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires de n-butane (C ₄ H ₁₀)	144
Figure 4.27. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires de n-hexane (C ₆ H ₁₄)	145
Figure 4.28. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires de méthane (CH ₄)	145
Figure 4.29. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires de n-propane (C ₃ H ₈)	146
Figure 4.30. Lignes critiques et prédiction des résultats de T _c et P _c pour les mélanges binaires d’éthane (C ₂ H ₆)	146
Figure 4.31. Lignes critiques et prédiction de T _c et P _c par les modèles thermodynamiques (par HK) et la solution PVT pour le binaire n-Hexane +n-Tetradecane	147

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau 2.1. Méthode de volatilité relative: Calcul de x_2, y_2, K_1, K_2 et α_{12}	36
Tableau 2.2. Coordonnées critiques par volatilité relative	36
Tableau 2.3. Equations d'états et leurs paramètres	41

Chapitre 3

Tableau 3.1. Liste des 23 composés purs étudiés et leurs propriétés	53
Tableau 3.2. Systèmes binaires testés et leurs Interactions binaires (k_{ij})	54
Tableau 3.3. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la méthode de volatilité relative	57
Tableau 3.4. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la méthode de loi d'échelles	59
Tableau 3.5. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la corrélation de van POOLEN	60
Tableau 3.6. Calcul des points critiques à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propane (1) + n-Octane (2)	61
Tableau 3.7. Résultats expérimentaux et calculés par les modèles thermodynamiques pour le Propane (1) + n-Octane (2)	62
Tableau 3.8. Ecart relatifs des résultats obtenus à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propane (1) + n-Octane (2)	62
Tableau 3.9. Points critiques par la résolution analytique d'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système Propane(1) + n-Octane(2)	63
Tableau 3.10. Ecart relatifs pour le système Propane (1) + n-Octane (2)	63
Tableau 3.11. Points critiques pour le système CO ₂ (1) + R1234yf (2) par la méthode de volatilité relative	66
Tableau 3.12. Points critiques de CO ₂ (1) + R1234yf (2) par la méthode de loi d'échelles	67
Tableau 3.13. Points critiques de CO ₂ (1) + R1234yf(2) par la corrélation de van POOLEN	68
Tableau 3.14. Calcul des points critique à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système CO ₂ (1) + R1234yf (2)	70
Tableau 3.15. Résultats expérimentaux et calculés par les modèles thermodynamiques	70

pour le système CO₂(1) + R1234yf (2)

Tableau 3.16. Ecarts relatifs des résultats obtenus à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système CO ₂ (1) + R1234yf (2)	71
Tableau 3.17. Points critiques par la résolution analytique d'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système CO ₂ (1) + R1234yf (2)	72
Tableau 3.18. Ecarts relatifs pour le système CO ₂ (1) + R1234yf (2)	72
Tableau 3.19. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la méthode de volatilité relative	75
Tableau 3.20. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la méthode de loi d'échelles	76
Tableau 3.21. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la corrélation de van POOLEN	77
Tableau 3.22. Calcul des points critiques à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)	79
Tableau 3.23. Résultats expérimentaux et calculés par les modèles thermodynamiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)	79
Tableau 3.24. Ecarts relatifs des résultats obtenus à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propanol (1) + Cyclohexane (2)	80
Tableau 3.25. Points critiques par la résolution analytique d'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)	81
Tableau 3.26. Ecarts relatifs pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)	81

Chapitre 4

Tableau 4.1. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: Propane (1) + n-Octane (2)	87
Tableau 4.2. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: Méthane (1) + Ethane (2)	89
Tableau 4.3. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: Ethane (1) + Propane (2)	92
Tableau 4.4. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : n-Pentane (1) +n-Hexane (2)	94

Tableau 4.5. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : n-Hexane (1) +n-Heptane (2)	96
Tableau 4.6. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : n-Ethane (1) +n-Butane (2)	98
Tableau 4.7. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Propane (1) + n-Butane (2)	100
Tableau 4.8. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Propane (1) + n- Pentane (2)	102
Tableau 4.9. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: n-Hexane (1) + n-Octane (2)	104
Tableau 4.10. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: n-Heptane (1) + n-Décane (2)	06
Tableau 4.11. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: n-Octane (1) + n-Nonane (2)	108
Tableau 4.12. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)	110
Tableau 4.13. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)	112
Tableau 4.14. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : CO ₂ (1) + R1234yf (2)	115
Tableau 4.15. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : CO ₂ (1) + R1234ze(E) (2)	117
Tableau 4.16. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)	119
Tableau 4.17. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)	122
Tableau 4.18. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol (2)	125
Tableau 4.19. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Propanol (1) + cyclohexane (2)	128
Tableau 4.20. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire: n-Butane (1) + Ethanol (2)	130
Tableau 4.21. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système	132

binaire : Ethanol (1) + n-Pentane (2)

Tableau 4.22. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système

binaire : Ethanol (1) + n-Hexane (2) 134

Tableau 4.23. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système

binaire : Hexafluoroéthane(1) +1, 1, 1-Trifluoroéthane (2) 137

Tableau 4.24. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système

binaire : Hexafluoroéthane(1) +n-Butane (2) 139

Tableau 4.25. Tableau global des écarts relatifs des résultats pour chaque famille 143

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessitent la connaissance précise des propriétés d'équilibre des mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions. Parmi les données d'équilibres de phases des fluides disponibles dans la littérature, les données des points critiques de mélanges binaires qui sont relativement expérimentalement peu présents. Ces données sont pourtant à privilégier pour l'ajustement des paramètres de modèles thermodynamiques. Les mesures expérimentales de la courbe d'équilibre liquide-vapeur indiquent directement et avec précision l'existence de points critiques. Ces équilibres entre phases peuvent être mesurés par différentes méthodes. Cependant, quelle que soit la méthode employée, ces mesures restent longues et coûteuses à effectuer et parfois non réalisables. Il est donc essentiel de disposer de modèles de calcul capables de prédire le plus efficacement possible les équilibres entre phases jusqu'au point critique.

La détermination des points critiques de mélanges est importante pour une variété de raisons pratiques et théoriques, et donc a été largement étudiée par des chercheurs qui ont développé des méthodes théoriques qui permettent la prédiction de l'existence des points critiques. La littérature montre que l'estimation des propriétés critiques des mélanges augmente rapidement. Quelques travaux de recherche comme GRIEVES et THODOS [1], BOBERG et WHITE [2], SPEAR et al.[3], TEJA et ROWLINSON [4], TEJA et KROPHOLLER[5], DEITERS et SCHNEIDER [6], HURLE et al. [7], ENICK et al. [8], NAGARAJAN et al. [9], MUNOZ et CHIMOWITZ [10], STOCKFLETH et DOHRN [11], ont présenté les propriétés thermodynamiques par différentes méthodes, et, en particulier dans le contexte de la production d'hydrocarbures et transformation en site BOSHKOV et YELASH [12], HEIDEMANN [13] [14], BAKER et LUKS [15], LUKS et al. [16] et ROCHOCZ et al. [17].

Il y a trois méthodes principales regroupent les différents procédés concernant le calcul des points critiques pour les mélanges : les méthodes empiriques, les méthodes indirectes et les méthodes directes. Les méthodes empiriques utilisent les valeurs moyennes des températures critiques et les volumes molaires du corps pur pour calculer la pression critique par une équation d'état. Dans les méthodes indirectes les enveloppes des phases d'équilibres ont été construites puis extrapolées au point où l'équilibre de phase est identique. Les

méthodes directes résolvent les équations critiques de la thermodynamique (les points critiques sont calculés à partir des modèles, généralement des modèles d'équations d'état).

De nombreuses techniques ont été développées pour calculer les propriétés critiques. En 1967, CHUEH et PRAUSNITZ [18], ont développé un algorithme pour le calcul de la température critique, de la pression et du volume sur la base de l'équation d'état. KREGLEWSKI et KAY [19], ont calculé la pression critique en faisant intervenir le facteur acentrique. En 1971, LI [20] a proposé un algorithme pour estimer la température critique des mélanges binaires. En 1976, PENG et ROBINSON [21] ont développé une technique de prédiction des propriétés critiques par critère thermodynamique, qui était plus applicable que l'algorithme de KREGLEWSKI et KAY et celui de CHUEH et PRAUSNITZ. Quatre ans plus tard HEIDEMANN et KHALIL [22] ont développé une technique prenant la température, volume et compositions en tant que des variables indépendantes pour obtenir la condition critique. Les techniques les plus fiables et les plus largement utilisées actuellement pour le calcul des points critiques sont Les méthodes de HICKS et YOUNG [23] et de HEIDEMANN et KHALIL.

En raison de la difficulté de mesurer expérimentalement des propriétés critiques des mélanges, la capacité d'avoir des méthodes fiables pour corrélérer et prédire ces propriétés est hautement souhaitable. Une étude de la littérature indique que de nombreuses corrélations ont été étendues pour prédire le comportement des phases, ainsi que les propriétés physiques, développer des équations d'état et concevoir des processus de fluide supercritique pour de nombreux constituants purs, ses propriétés critiques ont été déterminées expérimentalement. Cependant, la détermination expérimentale des propriétés critiques des mélanges n'est pas pratique en raison des limitations en termes de temps et de coûts. Même si des données expérimentales pour certains mélanges sont disponibles, mais avec une couverture moindre de la plage de composition des points de données.

Pour les mélanges binaires simples, plusieurs corrélations empiriques pour la température et la pression critiques ont été proposées. Les corrélations suggérées par KREGLEWSKI et KAY sont les plus importantes d'un point de vue historique. Des modèles de corrélation plus précis ont été proposés par JOFFE [24], GRIEVES [25], ETTER et KAY [26]. EDMISTER [27] a résumé les corrélations de points critiques disponibles pour les mélanges d'hydrocarbures jusqu'en 1949. Les meilleures de ces corrélations sont précises à 1% près pour la température critique et à 3 à 5% pour la pression critique.

Les travaux antérieurs pour déterminer la pression critique et la température critique des fluides comprennent des corrélations empiriques, la méthode des états correspondants et des méthodes de propriétés pseudo-critiques. La généralité de ces corrélations précédentes est limitée à la gamme de conditions et de paramètres utilisés dans l'établissement des corrélations. Des méthodes basées sur les critères de GIBBS ont également été utilisées avec les équations de REDLICH-KWONG et PENG-ROBINSON pour la prédiction des propriétés critiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons s'intéresser à deux méthodes indirectes (volatilité relative et loi d'échelles), deux autres méthodes directes (analytique et modèles thermodynamiques) et une méthode empirique (corrélation de van POOLEN [28]) pour localiser les points critiques des trois regroupements de mélanges binaires ; le premier groupe contient les hydrocarbures, le deuxième groupe à la base de dioxyde de carbone et le dernier groupe celui de la famille des alcools. Nous étudierons ces mélanges en déterminant leurs points critiques en calculant les températures critiques et les pressions critiques qui seront comparées avec les données expérimentales trouvées dans la littérature.

Le but principal de ce travail est de développer des méthodes qui permettront la détermination du lieu des points critiques d'un mélange binaire et de comparer ces méthodes afin d'aboutir à la méthode précise. Nous décrivons ici une approche totalement fiable pour localiser tous les points critiques des mélanges.

La structure de ce rapport de thèse est divisée en quatre grandes parties :

- Le premier chapitre, donne la description des comportements de phases des systèmes binaires sous basse et haute pression avec les diagrammes de phases et la classification de van KONYNENBURG et SCOTT [29].
- La méthodologie de prédiction et de détermination des propriétés thermodynamiques, particulièrement les points critiques (x_c , P_c , T_c) pour les mélanges binaires. Ainsi, les modèles thermodynamiques, sont donnés dans le deuxième chapitre.
- Le troisième et le quatrième chapitre seront entièrement consacrés à la présentation des résultats de la modélisation pour les différents systèmes binaires, ainsi que leurs discussions et interprétations.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats qui nous semblent les plus importants et les perspectives.

CHAPITRE I

Les Diagrammes de Phases et la Classification de KONYNENBURG et SCOTT

Introduction

1. Comportement de phases des systèmes binaires

1.1 Les diagrammes de phases

1.2 Variance et Règle de phase de GIBBS

1.3 Comportement de phases des mélanges binaires

1.3.1 A Basse Température et Basse Pression

1.3.1.1. Point de bulle et point de rosée

1.3.1.2. Phénomènes d'azéotrope

1.3.2. A Haute Température et Haute Pression

1.3.2.1. Point critique et lieu des points critiques

1.3.2.2 Points critiques des corps purs

1.3.2.3 Points critiques des mélanges binaires

1.4. Classification de van KONYNENBURG et SCOTT

1.4.1 Diagrammes de type I

1.4.2 Diagrammes de type II

1.4.3 Diagrammes de type III

1.4.4 Diagrammes de type IV

1.4.5 Diagrammes de type V

1.4.6 Diagrammes de type VI

Conclusion

Introduction

La connaissance des états critiques peut également être utilisée dans les schémas de classification du comportement des mélanges en phase globale. Le lieu des points critiques indique les limites de changement de phase pour les mélanges, ce qui est également une des bases pour les diagrammes de phases binaires proposés par KONYNENBURG et SCOTT [29].

En 1968, van KONYNENBURG, sous la direction de Robert L. SCOTT, a présenté une étude des équilibres entre phases fluides des mélanges binaires à partir de l'équation d'état de van der WAALS [30]. Pour chacun des systèmes étudiés, il porte une attention toute particulière au lieu des points critiques binaires ainsi qu'aux lignes triphasiques et azéotropiques. A partir de ses observations, il tente de classer les mélanges binaires suivant leur comportement en traçant dans le plan (P, T) les lignes critiques, azéotropiques et triphasiques. Cette étude lui permet de distinguer principalement cinq catégories de mélanges binaires qu'ils appellent : type I, type II, type III, type IV et type V. Un VI^{ème} type sera par la suite introduit (figure 1.1.)

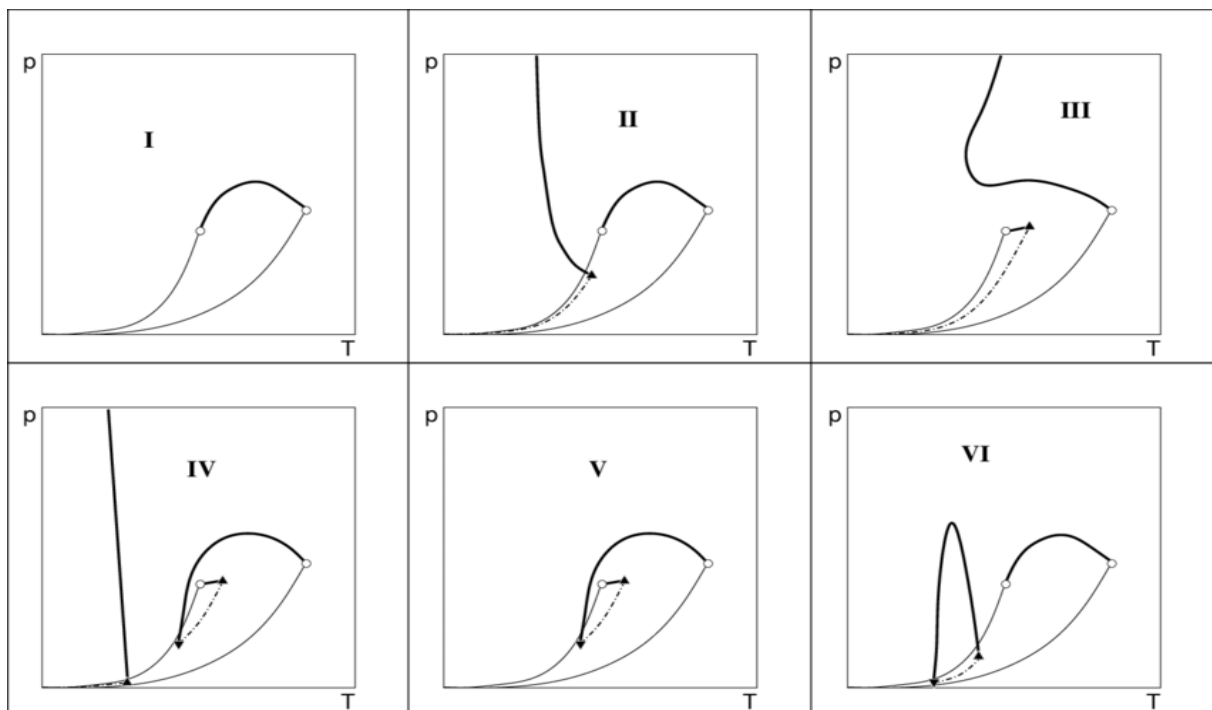


Figure 1.1. Type de lignes critiques des systèmes binaires selon la classification de KONYNENBURG et SCOTT [29]

1. Comportement de phases des systèmes thermodynamiques

1.1 Les diagrammes de phases

Un diagramme de phases, ou diagramme de phases, est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

KONYNENBURG prouve qu'une excellente représentation des systèmes binaires peut être obtenue dans un espace à deux dimensions bien que la règle des phases de GIBBS impose en toute rigueur, une représentation dans un espace à trois dimensions pour ce type de systèmes. C'est la naissance de diagrammes synthétiques permettant une représentation globale du comportement des systèmes binaires [31].

L'étude des systèmes binaires est un domaine fondamental pour la compréhension des équilibres entre phases. En effet, une parfaite compréhension de ces derniers permet de mettre au point des modèles conduisant à une bonne représentation des comportements de la majorité des systèmes multi constituants. Les systèmes binaires sont à la base de la compréhension des autres systèmes. C'est pourquoi les recherches sur les systèmes binaires sont considérées comme essentiels pour comprendre et prédire les équilibres de phases de systèmes plus complexes [32].

L'intérêt des diagrammes de phases repose dans leur capacité à montrer une vision étendue du comportement des mélanges à différentes températures, pressions et compositions. Pour bien comprendre leur mode de représentation, il faut expliquer tout d'abord la règle des phases de GIBBS et d'introduire le concept de la variance.

1.2 Variance et règle de phases de GIBBS

Parmi les variables nécessaires à la définition d'un système, on distingue les variables extensives qui sont dépendantes de la quantité de matière, et les variables intensives également appelées variables d'état qui sont indépendantes de la quantité de matière. La température, la pression, la densité ou encore la composition des phases sont des variables intensives caractérisant un système tandis que le volume et la masse totale sont des variables extensives.

La variance, aussi appelée nombre de degrés de liberté, est le nombre de variables intensives propres à l'une des phases qu'il est nécessaire de fixer pour définir l'état intensif de

chacune des phases, c'est-à-dire pour que tous les autres variables intensives de chacune des phases en équilibre prennent une valeur définie (généralement unique, mais pas toujours). Cette définition exclut les variables intensives globales [32]. C'est la règle de phase de GIBBS qui permet de calculer la variance (ν) d'un système connaissant le nombre de constituants (c) du mélange et le nombre de phases (φ). Cette règle est donnée par :

$$\nu = 2 + c - \varphi \quad (1.1)$$

Dans le cas d'un système binaire en équilibre liquide-vapeur. On a $c = 2$ et $\varphi = 2$. En conséquence :

- Pour un système monophasique ($\varphi = 1$), $\nu = 3$: la variance du système est égale à 3 (on parle de système trivariant). Il faut fixer 3 variables intensives indépendantes des phases pour que le système soit déterminé. Les domaines monophasiques sont représentés par des volumes.
- Pour un système diphasique ($\varphi = 2$), $\nu = 2$: la variance du système est égale à 2 (système bivariant). Deux variables intensives des phases doivent être fixées. Les domaines diphasiques sont des surfaces.
- Pour un système triphasique ($\varphi = 3$), $\nu = 1$: la variance du système est égale à 1 (système monovariant). Il suffit qu'une seule variable intensive des phases soit fixée pour que l'ensemble du système soit déterminé. Les domaines tri-phasiques sont représentés par des courbes.

1.3 Comportement de phases des mélanges binaires

1.3.1 A Basse Température et Basse Pression

A basse température et basse pression, il existe un nombre limité de configurations de diagrammes de phases observées expérimentalement. Pour représenter ces comportements, on utilise principalement deux types de diagrammes : les diagrammes isobares ($T-x, y$) et les diagrammes isothermes ($P-x, y$). Un diagramme isobare correspond au tracé de l'équilibre liquide – vapeur du système binaire considéré à pression constante. Un diagramme isotherme correspond au tracé de l'équilibre du même système à température constante [33]. Par convention, le composé le plus volatil est souvent noté (1) et le moins volatil (2). Par la suite, les régions monophasiques liquide et monophasique vapeur sont repérées, respectivement, par les lettres L et V. Le domaine d'équilibre liquide-vapeur est indiqué par L+V. La courbe de bulle est la frontière entre les régions L et L+V et la courbe de rosée est la frontière entre les régions L+V et V.

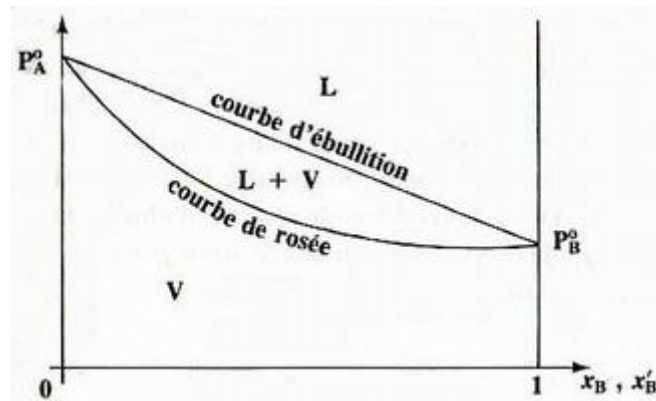


Figure 1.2 diagramme de phases isotherme ($T=T_0$) pour un mélange binaire

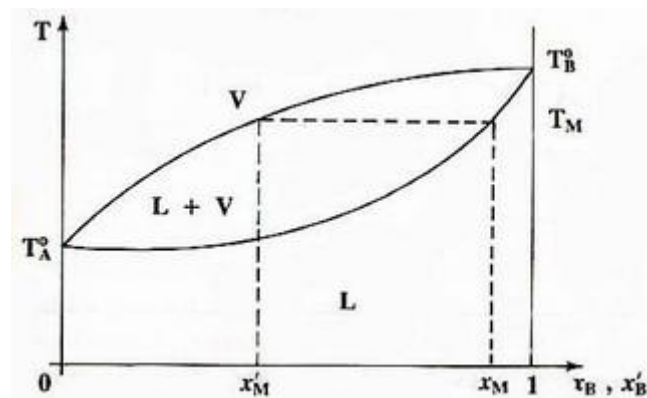


Figure 1.3. Diagramme de phases isobare ($P=P_0$) pour un mélange binaire

La Figure 1.2 et la Figure 1.3 présentent un diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme et isobare respectivement. Le comportement de phases le plus simple et le plus souvent rencontré montre une évolution monotone des courbes de bulle et de rosée. Dans les diagrammes isothermes, ces courbes se rejoignent au niveau des pressions de vapeur saturante des deux corps purs en $x_1=0$ et $x_1=1$. Ce type de comportement est toujours observé pour des systèmes binaires constitués des molécules différentes.

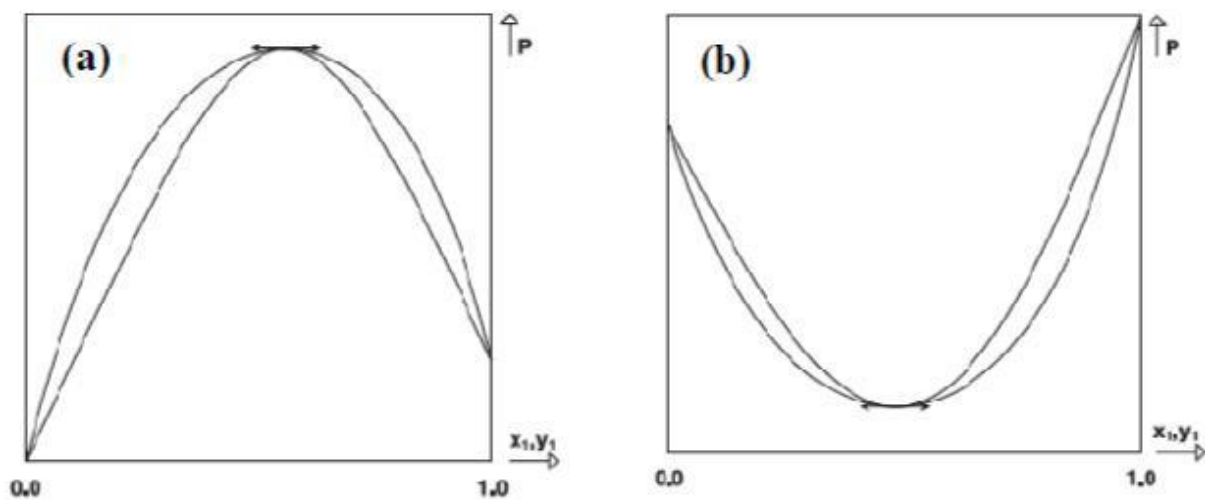
1.3.1.1. Point de bulle et point de rosée

On appelle pression de bulle d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant c'est-à-dire formé

d'une phase liquide en équilibre avec une bulle de gaz. De même, on appelle température de bulle d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, un point de la courbe de bulle est appelé point de bulle. On appelle pression de rosée d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante c'est-à-dire formé d'une phase vapeur en équilibre avec une goutte de liquide. De même, on appelle température de rosée d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, tout point de la courbe de rosée est appelé point de rosée [31].

1.3.1.2. Phénomènes d'azéotrope

Ce comportement est fréquemment observé pour les mélanges binaires dont les constituants ont des volatilités voisines ainsi que pour les mélanges présentant de fortes déviations à l'idéalité [33]. Azéotrope est un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. En ce point, la composition du mélange est égale à la composition azéotrope, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition. Pour le lieu du point azéotrope il s'agit de déterminer la position d'un point où les courbes de bulle et de rosée sont tangentes l'une à l'autre et ces deux courbes ne se croisent pas. Le point azéotrope en diagramme isobare et isotherme est indiqué par une flèche sur la Figure 1.4.



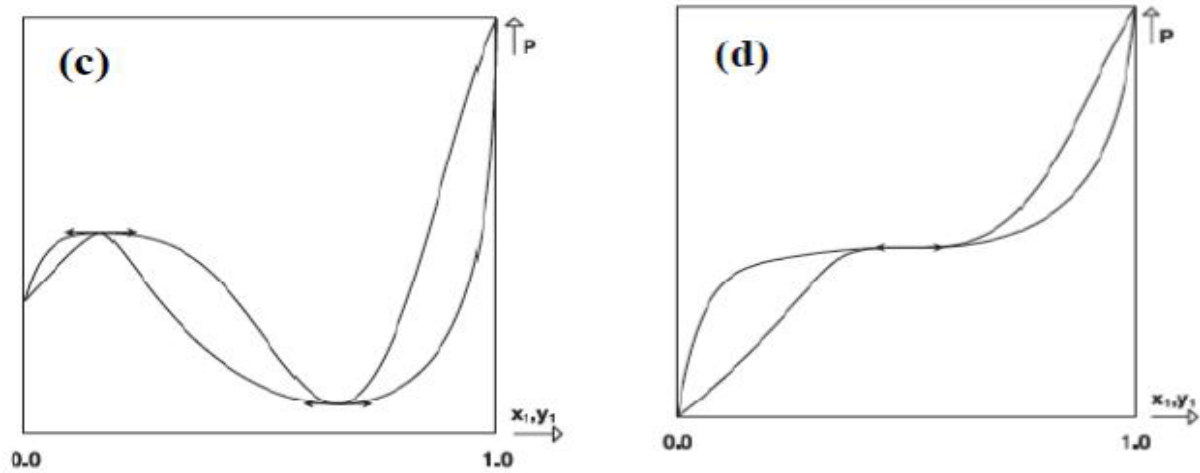


Figure 1.4. Configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires [33]. (a) : azéotrope positif; (b): azéotrope négatif; (c): double azéotrope; (d) : azéotrope point de selle

1.3.2. A Haute Température et Haute Pression

A haute température et haute pression, le comportement de phases du mélange binaire devient très complexe. Le nombre de configurations et réarrangements des diagrammes de phases augmente considérablement en raison de la présence du phénomène critique [33].

1.3.2.1. Point critique et lieu des points critiques

L'origine du concept de point critique fut mise en évidence pour la première fois en 1822 par un physicien français. En 1823, M. FARADAY a réalisé pour la première fois une étude systématique sur la liquéfaction de gaz et a revisité toute la signification des résultats expérimentaux faite en 1822. En 1860, D. MENDELEEV a réalisé une expérience consistant à chauffer le liquide dans un tube capillaire. Il a observé qu'en chauffant, le niveau du liquide dans le capillaire montait et qu'au-delà d'une certaine température, le niveau du liquide ne montait plus et que le ménisque caractérisant l'interface liquide - vapeur disparaissait. Il a conclu qu'à cette température qu'il appelle une température d'ébullition absolue, la phase liquide et la phase gazeuse avaient les mêmes propriétés [31]. Ce fut cependant Thomas ANDREWS qui réussit à démontrer pour la première fois, en 1869, que les états liquide et gazeux sont simplement des stades distincts d'une même condition de la matière et qu'il est possible de passer de l'un à l'autre par un processus de changement continu. A la suite de son travail, il introduit, notamment, le concept de point critique, de température critique et de pression critique [33]. Le point critique est la limite supérieure du comportement de deux phases fluides ou le point de raccordement des deux branches, la courbe de bulle et la courbe

de rosée. Au point critique, les compositions des deux phases sont identiques et leurs propriétés les sont également (Propriétés du Liquide = Propriétés de la Vapeur).

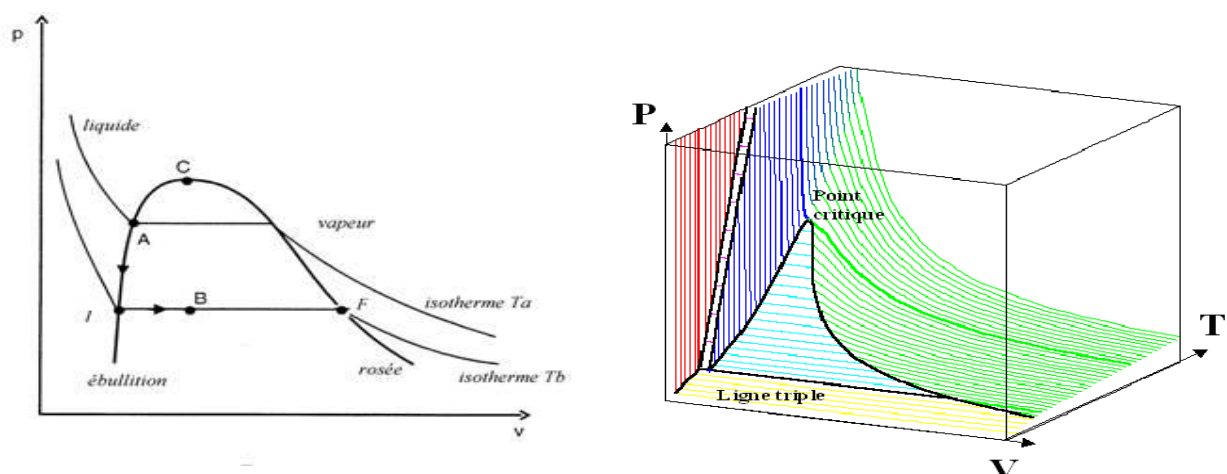
On remarque à nouveau la convergence des courbes de bulle et de rosée au point critique. Ces enveloppes de phase dans le plan (P, T) sont souvent appelées isoplèthes [31]. A l'extérieur du domaine délimité par la courbe de vaporisation des corps purs et le lieu des points critiques, le mélange est monophasique quelle que soit sa composition.

1.3.2.2 Point critique des corps purs

Le point critique est un point particulier du diagramme de phases du corps pur où les propriétés intensives du liquide et celles de la vapeur sont exactement identiques (mêmes volumes molaires, mêmes enthalpies molaires, mêmes entropies molaires, etc.). Au niveau du point critique, les phases liquides et vapeurs deviennent donc invisibles et forment une unique phase dite critique. Sur une isotherme du corps pur dans le plan $P-v$, un point critique est un point d'inflexion à tangente horizontale (Figure 1.5). Il se caractérise mathématiquement par le système des équations :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-2)$$

En ce point, la plupart des propriétés physiques prennent des valeurs singulières, comme par exemple la vitesse de propagation du son ($c \rightarrow 0$), les capacités calorifiques ($C_p, C_v \rightarrow \infty$) et le coefficient de compressibilité isotherme ($K_T \rightarrow \infty$) [33].



De même, il est possible de présenter la relation entre la pression et la température pour un corps pur comme le montre dans la Figure 1.6. Le point triple T est le seul point pour lequel trois phases peuvent coexister. Le point C est le point critique.

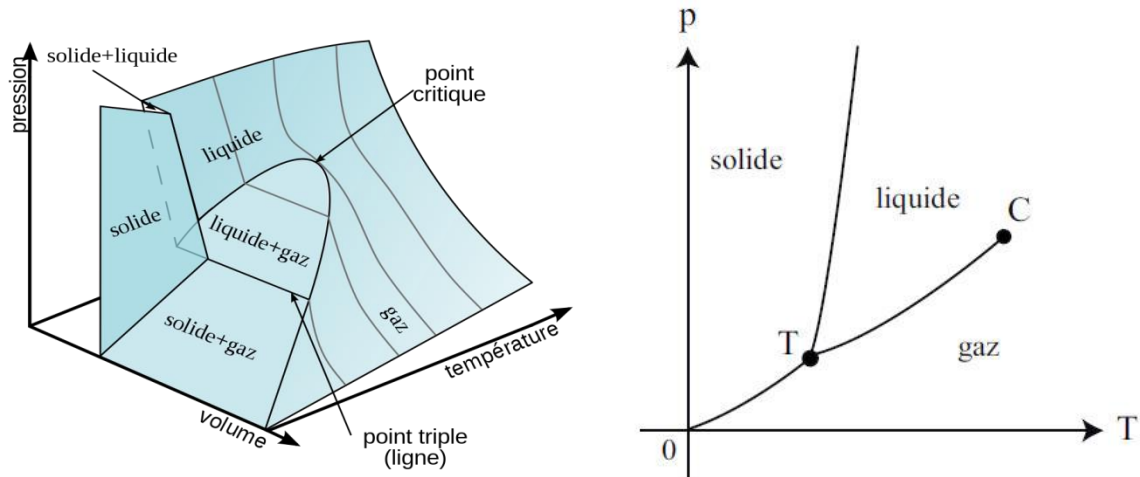


Figure 1.6. Relation pression-température pour un corps pur

1.3.2.3 Point critique des mélanges binaires

Comme les corps purs, les mélanges présentent une zone supercritique et une zone sous critique où l'on trouve des équilibres liquide vapeur. La connaissance du lieu des points critiques de mélanges est très importante car elle permet de déterminer les différentes zones de travail pour un procédé et de définir les limites d'une technique de séparation. Les différents types de lignes de points critiques que l'on peut rencontrer sont illustrés sur la figure 1.1.

Il y a trois caractéristiques importantes pour ce type de systèmes. Contrairement au corps pur, les systèmes binaires présentent une composition variable supplémentaire du mélange. La deuxième, la composition du mélange binaire est un facteur important dans la détermination des propriétés thermodynamiques et physiques du mélange. La troisième caractéristique des systèmes binaires est observée dans la relation pression-température de la Figure 1.7. Les points à pression et température maximale de l'enveloppe d'un mélange binaire sont appelés cricondenbar (P_{cb}) et cricondentherm (T_{ct}) [34].

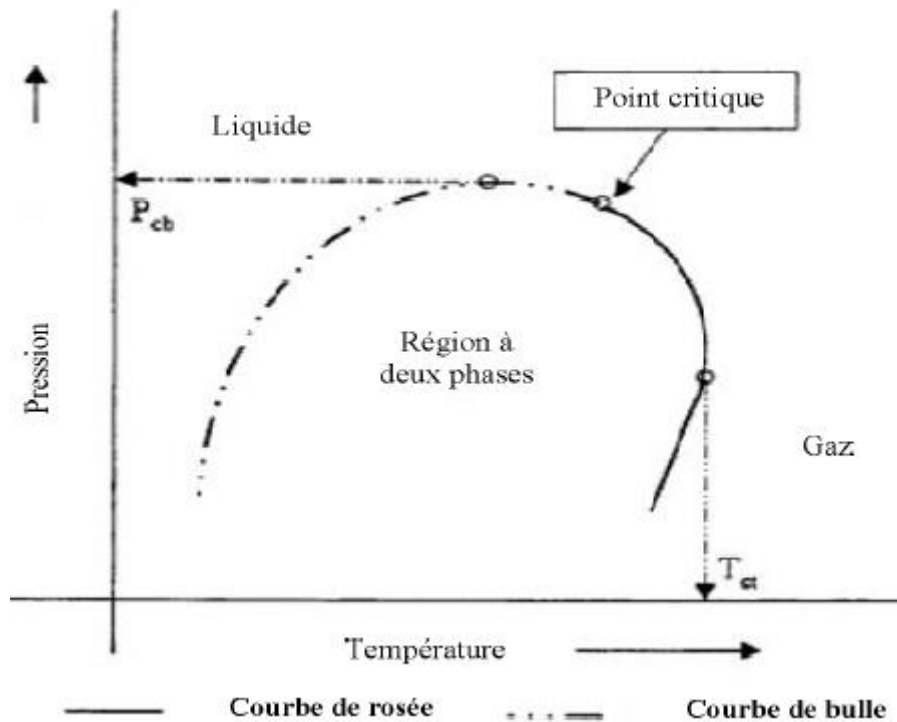


Figure 1.7 Relation pression-température pour un mélange binaire [35]

Un point critique de système binaire est également caractérisé par l'indiscernabilité des phases liquide et vapeur. Lorsque la température d'un système binaire est égale à la plus petite température critique des deux corps purs ($T = \text{Min} \{T_{c1}, T_{c2}\}$), on observe l'apparition d'un phénomène critique sur les diagrammes de phases binaires. A cette température, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente commune. En augmentant légèrement la température, il apparaît un point critique de mélange binaire en $0 < x_1 < 1$. En ce point, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente horizontale commune comme il est présenté sur la figure 1.8. Pour chaque température comprise entre T_{c1} et T_{c2} , le système binaire de cette figure possède un point critique de mélange.

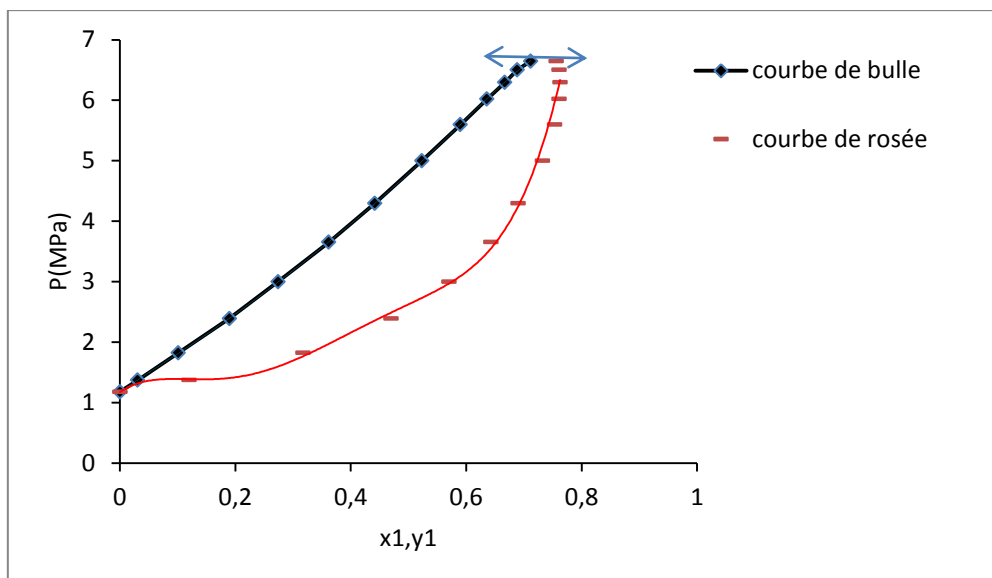


Figure 1.8. Le point critique dans un diagramme de phases binaire
Le point critique est marqué par la double flèche.

L'ensemble des points critiques de mélange forme un lieu des points critiques (figure 1.9). La forme de la ligne critique dépend fortement de la nature, la taille et les forces d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires des constituants. Les lieux des points critiques caractérisent donc pleinement les systèmes binaires auxquels ils sont associés [36].

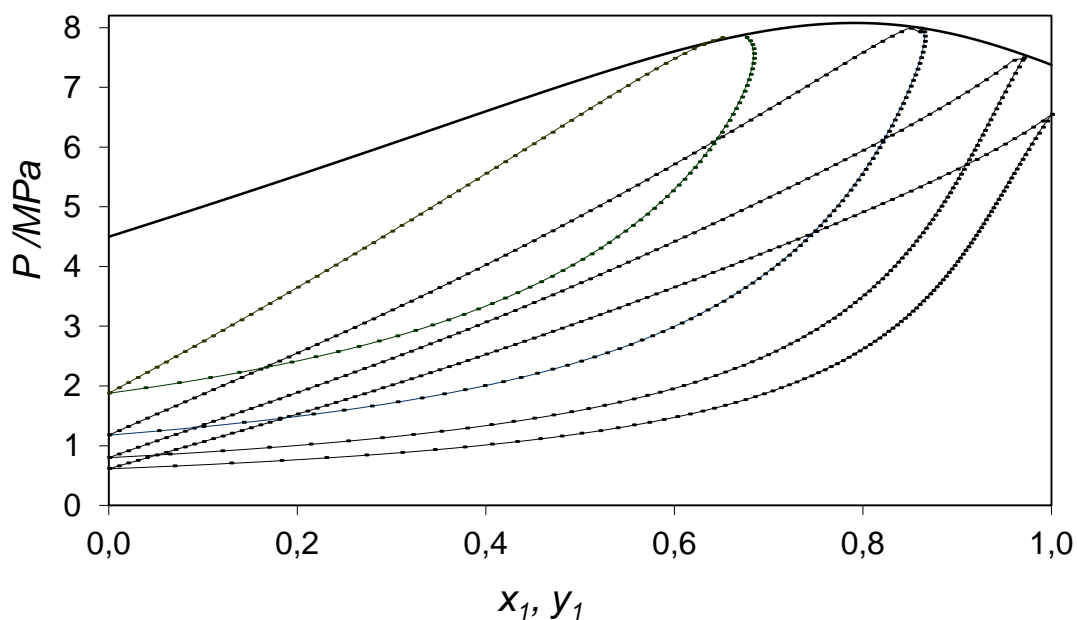


Figure 1.9. Ligne des points critiques dans le plan P - x_1, y_1 pour CO_2 +R227 [37]

Ligne continue: LPC; Lignes pointées: isoplèthes du système

Il est possible de figurer le lieu des points critiques, Figure 1.10, dans le plan: température - composition ($T-x_1, y_1$), pression-composition ($P-x_1, y_1$) ou pression- température ($P-T$).

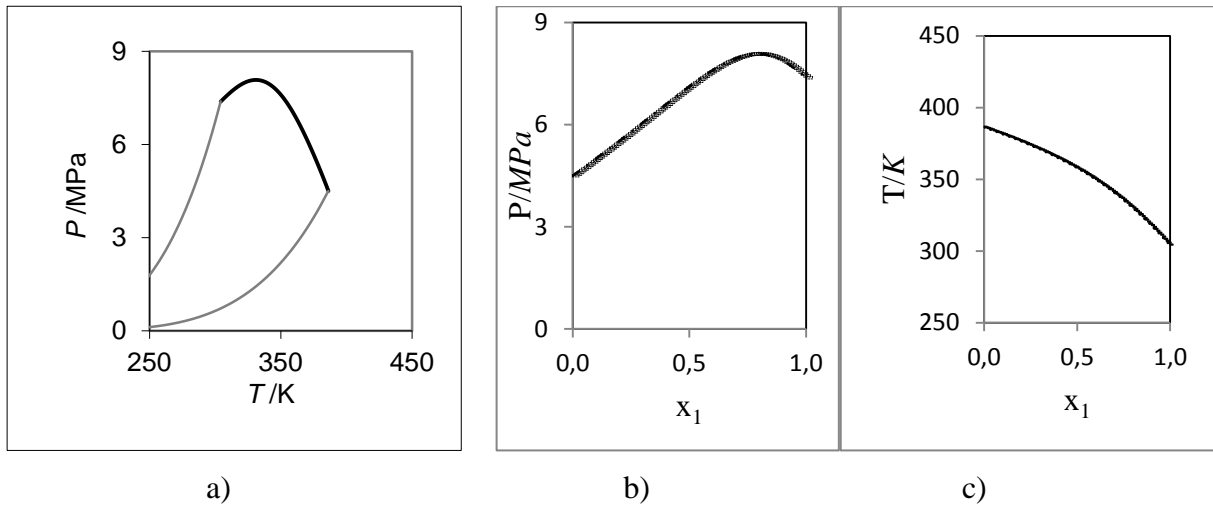


Figure 1.10. Lieu des points critiques dans les différents plans (mélange: $\text{CO}_2+\text{R152a}$)

a) : plan ($P-T$) ; b) : plan ($P-x_1, y_1$) ; c) : plan ($T-x_1, y_1$)

Dans un mélange binaire, la présence de la phase critique se manifeste dans le plan (P, T) par la présence d'un ou plusieurs lieux des points critiques (LPC). Dans sa forme la plus simple, ce LPC peut prendre la forme que l'on voit sur la Figure 1.11.

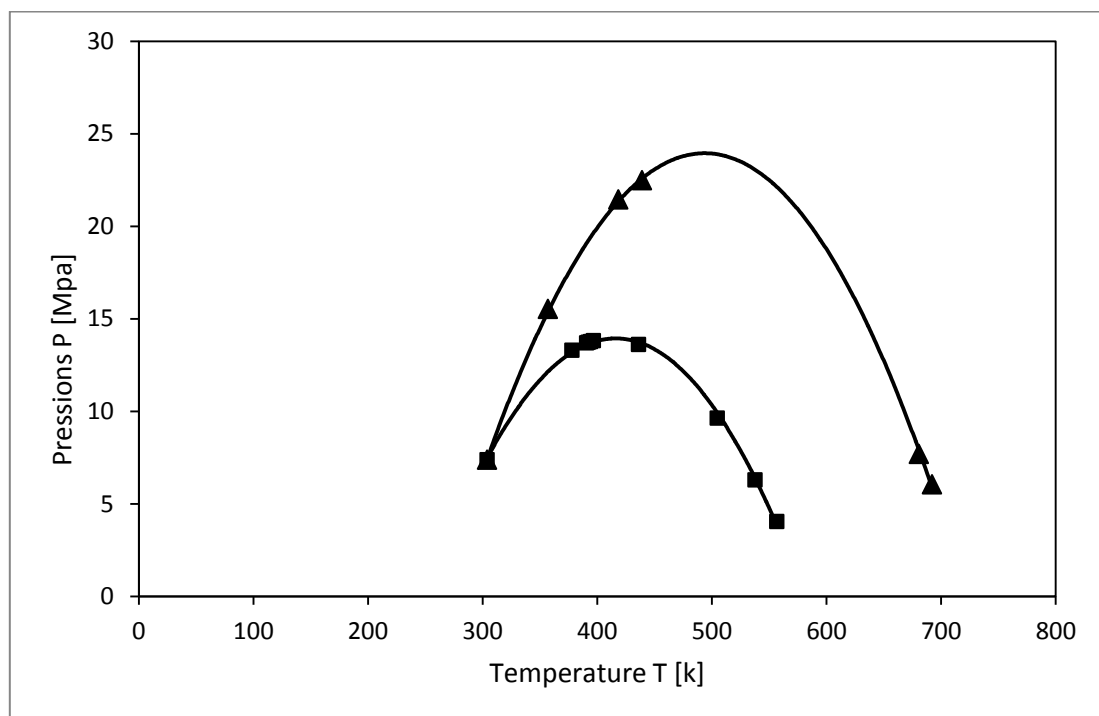


Figure 1.11. Lieu des points critiques pour deux mélanges binaires de CO_2

■: $\text{CO}_2+\text{Octane}$; ▲: $\text{CO}_2+\text{Hexadécane}$

1.4. Classification de van KONYNENBURG et SCOTT

En 1968, van KONYNENBURG et SCOTT ont étudié les comportements de phases fluides de mélanges binaires prédits par l'équation d'état de van der WAALS. Ils ont porté une attention toute particulière aux formes des lieux des points critiques binaires et à leurs interactions avec les lignes triphasiques et azéotropiques. Ils ont proposé ensuite de classer les mélanges binaires suivant leur comportement observé dans le plan P - T en 5 catégories [33]. Dans le cas des binaires, le point critique se caractérise par l'équivalence des compositions dans les deux phases (liquide et gaz). La plus importante illustration du rôle de l'état critique et la classification des équilibres entre les phases qui ont été proposées par KONYNENBURG et SCOTT [29] en 1980. Ce schéma de classification est basé principalement sur l'allure de la ligne critique entre les points critiques des deux composés purs. A la base de projections P - T des courbes critiques et l'équation d'état de van der WAALS, KONYNENBURG et SCOTT ont proposé six classes de comportement de phase de courbes critiques dans les mélanges binaires (voir Figure 1.1.). A la base de cette classification, on cite :

1.4.1 Diagrammes de type I

Les systèmes binaires possédant un comportement de type I vérifient les critères suivants:

- Il n'existe qu'une seule ligne critique liquide-vapeur sur les D.E.P.G.,
- Le lieu des points critiques binaires est continu et est attaché aux points critiques des deux corps purs,
- Une ligne azéotropique peut également survenir sur ces diagrammes.

Les formes du lieu des points critiques (LPC) peuvent être très variées. Dans le plan (P , T), on le trouve parfois monotone (croissant ou décroissant), il admet parfois un extremum en pression (souvent un maximum, plus rarement un minimum), il peut également admettre un extremum en température (souvent un minimum, très rarement un maximum). Enfin, dans certains cas, moins courant, il peut combiner plusieurs de ces caractéristiques (par exemple, le D.E.P.G. dans le plan (P , T) peut posséder la fois un maximum et un minimum en pression) [38]. Les 3 catégories de diagrammes, qui se caractérisent par les emplacements relatifs des points critiques l'un par rapport à l'autre comme sont illustrées sur la Figure 1.12.

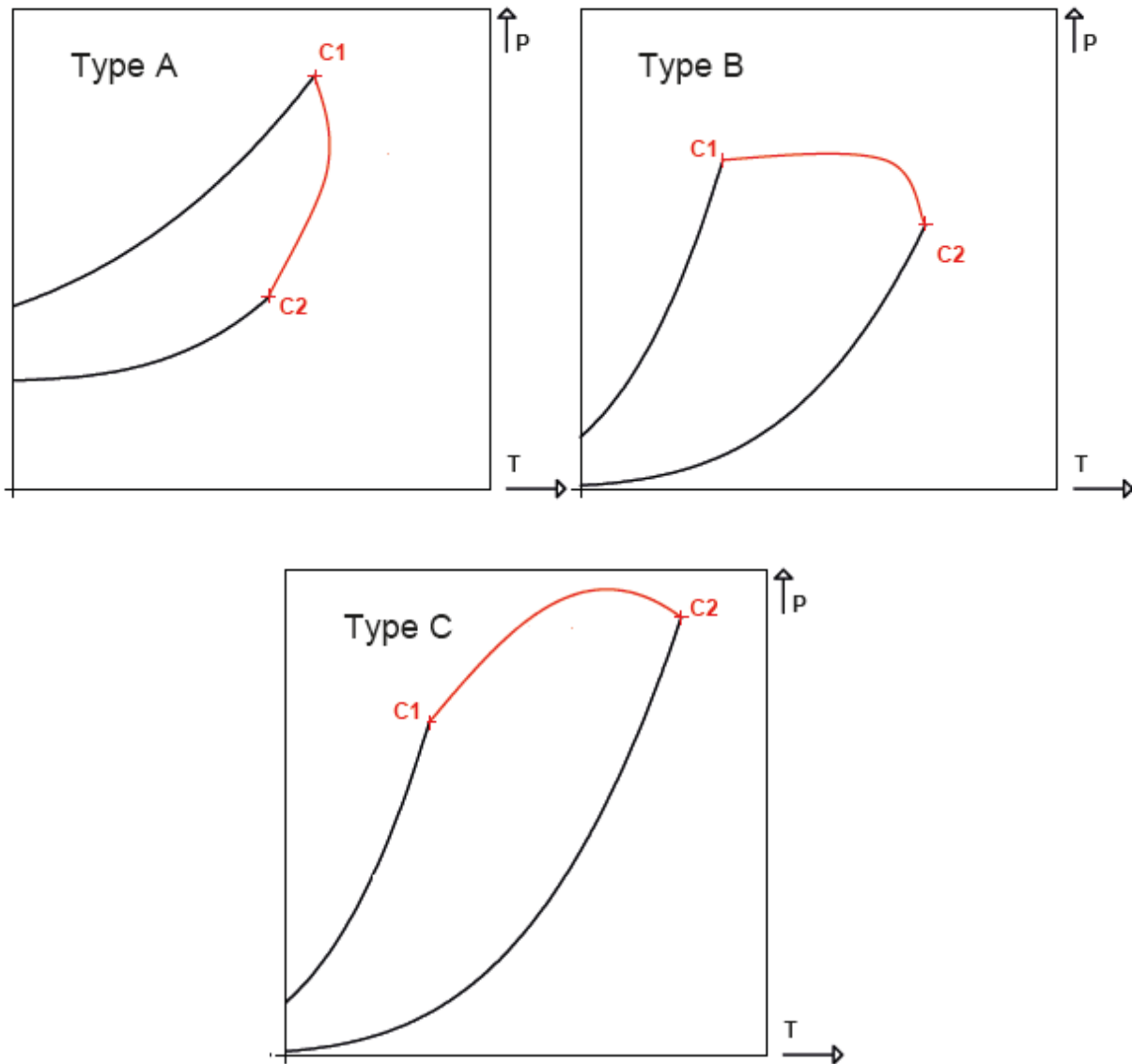


Figure 1.12. Diagrammes de type I dans le plan P-T [31]

c_1, c_2 : points critiques de deux corps purs

Type A : $T_{c1}, P_{c1} > T_{c2}, P_{c2}$;

Type B : $P_{c1} > P_{c2}$ et $T_{c1} < T_{c2}$;

Type C : $T_{c1}, P_{c1} < T_{c2}, P_{c2}$

1.4.2 Diagrammes de type II

Le comportement de type II est similaire à celui de type I. Les diagrammes de type II présentent un lieu des points critiques liquide-vapeur (LV) continue entre les points critiques C_1 et C_2 des deux corps purs. Cependant, à la différence des diagrammes de type I, les diagrammes de type II possèdent une seconde ligne critique : un lieu des points critiques liquide-liquide(LL), généralement à basse température. Cette ligne critique liquide-liquide

démarre sur un point critique appelé point critique terminal supérieur (PCTS). Elle se prolonge ensuite jusqu'aux pressions infinies. Le point critique terminal supérieur est le point terminal d'une ligne tri-phasique liquide-liquide-vapeur (LLV) qui débute à très basse température [38]. Un exemple de comportement de type II est proposé sur la figure 1.13 ci-dessous.

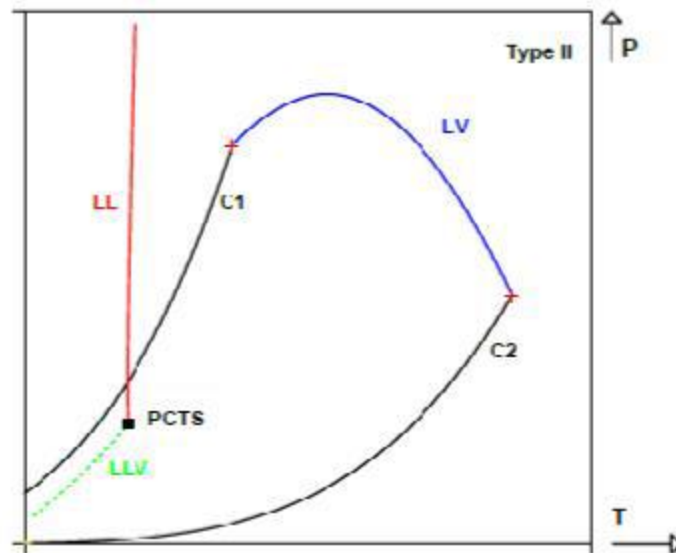


Figure 1.13. Diagramme de type II dans le plan P-T [33]

1.4.3 Diagrammes de type III

Les diagrammes de type III sont caractérisés par deux lieux des points critiques discontinus entre les points critiques des deux corps purs. Un diagramme de type III possède trois caractéristiques que l'on retrouve dans le plan (P, T) sur la figure 1.14; c'est le cas le plus fréquent:

- L'un des deux lieux des points critiques (LPC2) est attaché au point critique du corps pur le plus lourd au fur et à mesure que la composition en constituant lourd diminue, la pression tend vers l'infini.
- Le lieu des points critiques attaché au point critique du corps pur le plus léger intercepte une ligne tri-phasique liquide-liquide-vapeur (LLV).
- Le point d'intersection de la ligne critique et de la ligne tri-phasique est un point critique terminal supérieur (PCTS). La ligne triphasique débute à très basse température et vient mourir sur le PCTS [38].

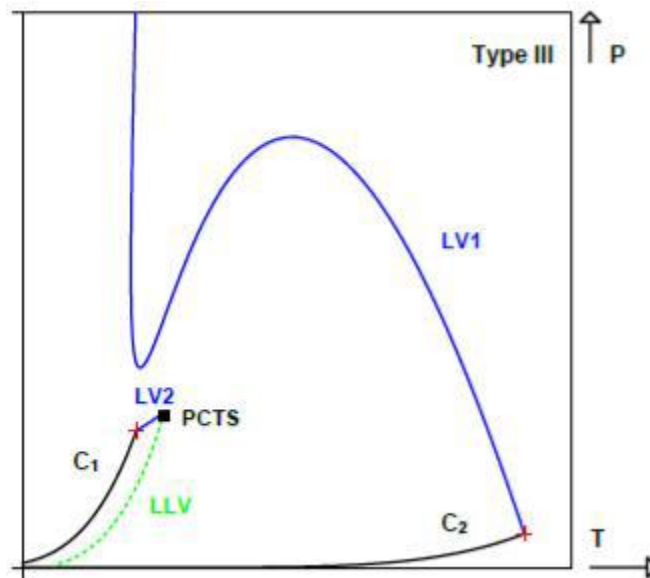


Figure 1.14. Diagramme de type III dans le plan P-T [33]

1.4.4 Diagrammes de type IV

Les diagrammes de type IV sont caractérisés par trois lieux des points critiques et deux lignes triphasiques liquide-liquide-vapeur (LLV). Le premier lieu des points critiques liquide-vapeur (LV1) est relié au point critique du corps pur le plus lourd (C2) et intercepte une ligne tri-phasique (LLV1) au niveau d'un point critique terminal inférieur (PCTI) : une phase gaz en équilibre avec une phase critique liquide-liquide (LL). Cette ligne tri-phasique, en général très courte, débute en ce PCTI et se termine au point critique terminal supérieur (PCTS1) : une phase liquide en équilibre avec une phase critique liquide-vapeur. Un second lieu des points critiques débute sur le point critique du corps pur le plus léger (C1) et rejoint le point critique PCTS1. Enfin, un troisième lieu des points critiques liquide-liquide (LL) débute sur le PCTS2 : une phase vapeur en équilibre avec une phase critique liquide-liquide et se prolonge à pression infinie. La seconde ligne triphasique (LLV2) démarre à très basse température et se termine au PCTS2 [39]. La Figure 1.15 illustre le type IV.

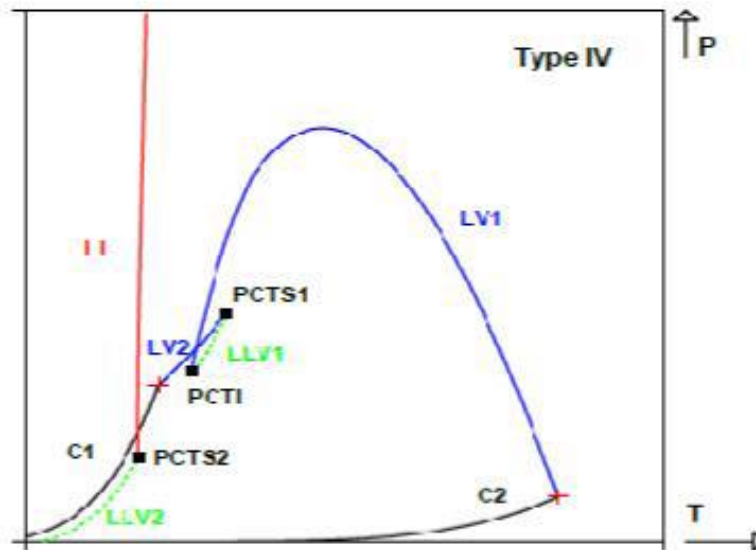


Figure 1.15. Diagramme de type IV dans le plan P-T [33]

1.4.5 Diagrammes de type V

Le comportement de type V a été découvert expérimentalement. Il est identique à celui de type IV, à la différence que le diagramme de type V ne possède pas de lieu des points critiques liquide-liquide (LL). Par conséquent, il ne possède pas le point critique terminal supérieur (LL) ni de seconde ligne triphasique (LLV). Comme pour les diagrammes de type IV, il peut exister quelques légères variantes dans l'allure des diagrammes de type V concernant le point critique terminal inférieur (PCTI) qui se retrouve soit au-dessus ou au-dessous du point critique du corps pur le plus léger [39]. Exemples de système de type V illustrés sur la figure 1.16.

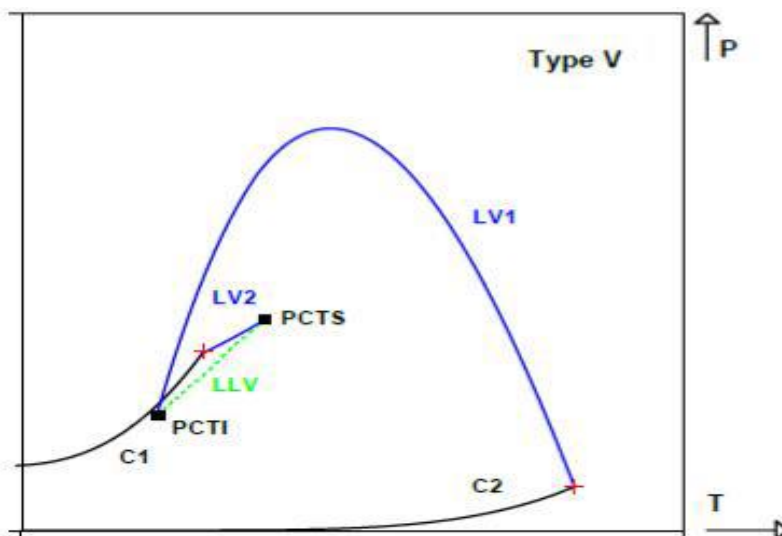


Figure 1.16. Diagramme de type V dans le plan P-T [33]

1.4.6 Diagrammes de type VI

Les diagrammes de type VI sont des extensions de la classification, furent découverts par van LAAR en 1905 [40] qui après avoir modifié l'équation de van der WAALS peut les calculer. Les diagrammes de type VI sont identiques aux diagrammes de type I concernant le lieu des points critiques liquide-vapeur (LV). Celui-ci est attaché aux points critiques des corps purs. En revanche, ce type de diagramme possède à basse température, un lieu des points critiques liquide-liquide (LL) dont la pression ne tend pas vers l'infini (contrairement au type II). Ce lieu des points critiques débute sur un point critique terminal inférieur (PCTI) et se termine sur un point critique terminal supérieur (PCTS). De plus, une ligne triphasique jointe le PCTI et le PCTS. La zone délimitée par le lieu des points critiques liquide-liquide (LL) forme une boucle d'immiscibilité liquide-liquide [41] (Figure 1.17.).

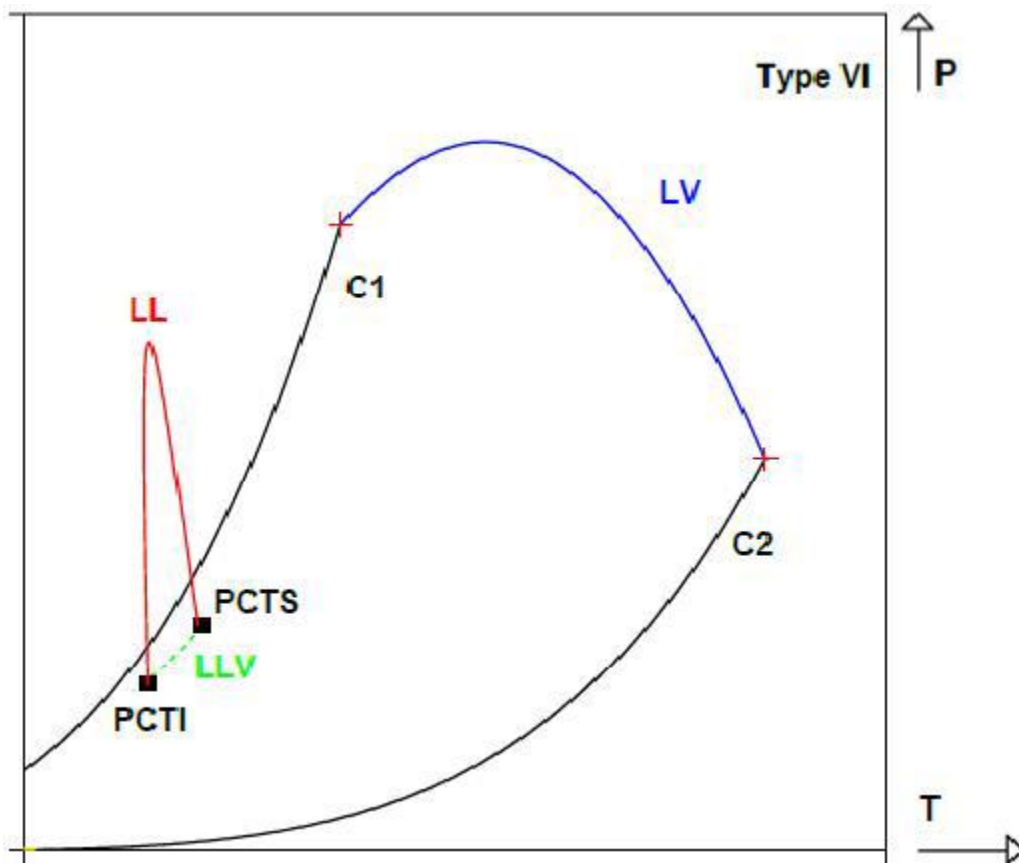


Figure 1.17. Diagramme de type VI dans le plan P-T [41]

Conclusion

Dans cette partie on a essayé de définir plusieurs termes et notions qui seront ensuite souvent utilisés dans la suite de ce travail. Les diagrammes utilisés dans cette partie sont purement illustratifs. On ne traitera ici que de systèmes binaires en équilibre liquide – vapeur mais la plupart des notions abordées resteront valables pour des systèmes multi-constituants.

La représentation isotherme ou isobare des mélanges n'est possible que pour le cas particulier des mélanges binaires. Ces mélanges étant de loin les plus étudiés. On a essayé de baser sur les diagrammes de phases des mélanges binaires sous basse et haute pression. De plus, on a cité les diagrammes de phases suivant la classification de van KONYNENBURG et SCOTT dont la connaissance est indispensable pour la suite de notre étude.

Chapitre II

Méthodes de Calcul et détermination des points critiques

- 2.1. Introduction
- 2.2. Etudes expérimentales de détermination des points critiques
 - 2.2.1. Généralités sur les méthodes expérimentales
 - 2.2.1.1. Méthodes analytiques / Méthodes synthétiques
 - 2.2.1.2. Méthodes dynamiques / Méthodes statiques
 - 2.2.1.3. Méthodes directes / Méthodes indirectes
 - 2.2.2. Méthodes expérimentales de mesure des points critiques
 - 2.2.2.1. Méthode statique
 - 2.2.2.2. Méthode dynamique
 - 2.2.2.3. Méthode PVT
 - 2.2.2.4. Méthode acoustique
 - 2.2.2.5. Autres méthodes expérimentales
- 2.3. Etudes théoriques pour le calcul des points critiques
 - 2.3.1. Méthodes empiriques :
 - 2.3.1.1. Modèle des corrélations empiriques
 - 2.3.1.2. Corrélation de CHUEH- PRAUSNITZ
 - 2.3.1.3. Corrélation de LI
 - 2.3.1.4. Corrélation de van POOLEN
 - 2.3.2. Méthodes indirectes
 - 2.3.2.1. Méthode de la volatilité relative
 - 2.3.2.2. Méthode de loi d'échelles
 - 2.3.3. Méthodes directes
 - 2.3.3.1. Solution analytique d'équation d'état cubique (PVT)
 - 2.3.3.1.1. Bref rappel sur les équations d'état
 - 2.3.3.1.2. Méthode de résolution
 - 2.3.3.2. Résolution numérique avec modèles thermodynamiques
 - 2.3.3.2.1. Critère de stabilité
 - 2.3.3.2.2. Méthode de HEIDEMANN-KHALIL
- 2.4. Conclusion

2.1. Introduction

Pour prévenir le problème du manque des mélanges binaires à l'échelle industrielle, les chercheurs proposent l'application de méthodes numériques avec des modèles thermodynamiques développés qui sont très fiables dans la résolution de nombreux problèmes dans des conditions de température et de pression. Le choix de la méthode appropriée pour estimer les différentes propriétés est l'une des étapes les plus importantes qui guident la simulation. La nécessité d'une connaissance précise du comportement de points critique est essentielle pour les mélanges binaires et les équipements de réfrigération. Dans le but de continuer la recherche, la prédiction des propriétés et des comportements critiques a été étudiée. Au lieu du travail expérimental qui pose des problèmes, oriente la recherche à utiliser des méthodes théoriques pour calculer et déterminer ces points critiques.

Il y a trois méthodes différentes pour le calcul des points critiques pour les mélanges : les méthodes empiriques, les méthodes indirectes et les méthodes directes. Les méthodes empiriques utilisent les valeurs moyennes des températures critiques et les volumes molaires du corps pur pour calculer la pression critique par une équation d'état. Dans les méthodes indirectes les enveloppes des phases d'équilibres ont été construites puis extrapoler au point où l'équilibre de phase est identique. Les méthodes directes résolvent les équations critiques de la thermodynamique (généralement à partir des modèles d'équations d'état (EOS)).

L'étude effectuée au cours de ce chapitre a pour but de présenter des méthodes qui permettront la détermination avec la plus grande précision possible, le lieu et les propriétés des points critiques dans un mélange binaire.

2.2. Etudes expérimentales de détermination des points critiques

La détermination expérimentale des propriétés et le comportement critiques n'est pas toujours aisée ou possible. Pour cela plusieurs méthodes ont été proposées pour approcher aux valeurs des propriétés critiques. Avant de présenter ces différentes méthodes on va classer quelques procédés expérimentaux pour la détermination des points critiques qui a été faite par des chercheurs, et également par certains membres du notre laboratoire LESEI de département de mécanique comme FEDALI [35] et MADANI [37].

Il existe de nombreux moyens expérimentaux d'arriver aux informations concernant les équilibres de phases des fluides. Nous citons ici des généralités sur des méthodes

expérimentales et nous précisons ensuite les principes des méthodes de calcul des points critiques les plus fréquemment employées dans la littérature.

2.2.1. Généralités sur les méthodes expérimentales [33] [36] [37] [42] [43]

Différentes méthodes expérimentales permettant de mesurer les propriétés critiques de corps pur et mélanges. Ces méthodes peuvent être divisées en deux familles selon le mode de détermination de la composition : les méthodes analytiques et les méthodes synthétiques. Les méthodes analytiques consistent à déterminer les compositions des phases en équilibre. Cela peut être réalisé en prélevant des échantillons de chaque phase et en les analysant à l'extérieur de la cellule d'équilibre ou en mettant en œuvre des méthodes physico-chimiques d'analyse (méthodes spectroscopiques par exemple) à l'intérieur même de la cellule. Les méthodes analytiques se divisent en plusieurs sous-familles selon les modes de prélèvement, la recirculation éventuelle de la phase vapeur ou des deux phases ou encore la technique analytique employée. Comparées aux méthodes analytiques, les méthodes synthétiques offrent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre à très haute pression. De plus, les méthodes synthétiques peuvent être employées lorsque les méthodes analytiques échouent. L'analyse des phases n'étant pas nécessaire, les méthodes synthétiques sont sensiblement moins coûteuses que les méthodes analytiques.

L'inconvénient principal des méthodes synthétiques réside dans la quasi-impossibilité de mesurer les points de rosée de systèmes asymétriques [33]. En effet, pour ces systèmes, la courbe de rosée est quasiment verticale dans le plan (P, x) et cela sur une large gamme de températures. De plus, la composition de ces points de rosée reste très proche de l'unité. Cette zone du diagramme est inaccessible par les méthodes synthétiques [36]. La détermination expérimentale des points critiques à l'aide d'un appareil «dynamique-synthétique» ou bien d'un appareil « statique-analytique » est largement utilisée notamment par JUNTARACHA [33], MADANI [37], et SOO [42]. L'appareillage «dynamique-synthétique» se compose de trois sections différentes, une pour le chargement, une pour la mesure, et une dernière pour le contrôle de débit [42].

L'appareillage utilisé dans le travail de MADANI [37] est basé sur la méthode «analyse statique» avec échantillonnage en phase liquide et en phase vapeur pour étudier les équilibres de phases des systèmes binaires. Cet appareil est similaire à celui décrit par LAUGIER et RICHON [44] et VALTZ et al. [45]. Puis il a utilisé la méthode “Synthétique-Dynamique” pour étudier les densités.

2.2.1.1. Méthodes analytiques / Méthodes synthétiques

Les méthodes analytiques permettent la détermination de la composition des phases en effectuant une analyse des différentes phases. Tandis que le principe des méthodes Synthétiques réside dans la préparation d'un mélange de composition donnée [37].

Dans les méthodes analytiques les techniques généralement utilisées pour déterminer les compositions de phases sont la chromatographique, la spectroscopie et l'analyse gravimétrique. La précision des mesures dépend fortement de la manière d'effectuer l'échantillonnage. Il est donc nécessaire de réaliser les prélèvements des échantillons de manière à ne pas perturber les équilibres entre phases. En général, les méthodes analytiques sont peu recommandées dans le cas des études au voisinage des points critiques où la moindre variation de température et de pression peut décaler à la précision [33].

Les méthodes synthétiques consistent à préparer un mélange d'une composition globale connue puis à observer une transition de phases en faisant varier la pression, la température ou le volume. La composition est simplement déterminée par pesée différentielle des constituants. Ainsi, les problèmes liés au prélèvement des échantillons et aux analyses peuvent être éliminés. On distingue les méthodes synthétiques visuelles (la détection de changement de phases s'effectue par visualisation au travers d'une cellule) et les méthodes synthétiques non-visuelles (le changement de phases est détecté au moyen d'une technique intermédiaire non-visuelle telle que la vitesse de son). Les méthodes synthétiques peuvent être mises en œuvre à très haute pression. De plus, elles peuvent être employées lorsque les méthodes analytiques échouent, notamment dans le cas où les phases seraient difficilement séparables [42].

2.2.1. 2. Méthodes dynamiques / Méthodes statiques

Les méthodes dynamiques consistent à faire circuler le fluide dans la cellule de mesure (système ouvert). La circulation du mélange est effectuée à l'aide d'une pompe et assure généralement une bonne agitation et une homogénéisation du système étudié. Les méthodes statiques consistent à introduire le mélange étudié dans une cellule fermée puis à l'agiter, à l'aide d'un système d'agitation approprié [33].

2.2.1.3. Méthodes directes / Méthodes indirectes

Les méthodes directes permettent de mesurer directement les propriétés physiques sans passer par des calculs ou des propriétés intermédiaires. Elles sont applicables seulement aux propriétés pour lesquelles des capteurs spécifiques existent. Les propriétés les plus connues sont la température qui peut être mesurée par sonde de platine ou par thermocouple et la pression qui peut être mesurée, par exemple, par capteur inductif. Cependant, il n'existe pas de capteurs spécifiques pour certaines propriétés. Dans ce cas, les méthodes indirectes sont employées. Elles déterminent les propriétés intermédiaires mesurables pour pouvoir en déduire les propriétés d'intérêt, par exemple, les mesures de la vitesse du son du fluide afin d'identifier le point critique [33].

2.2.2. Méthodes expérimentales de mesure de points critiques

Il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer les coordonnées critiques d'un fluide soit pour les substances pures soit pour les mélanges. Dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes fréquemment utilisées dans la littérature.

2.2.2.1. Méthode statique

Le principe de cette technique est basé sur l'observation de la disparition et la réapparition de l'interface liquide - vapeur dans un récipient fermé de volume fixé. Elle nécessite un chargement d'une masse de fluide telle que la densité soit voisine de sa densité critique ainsi qu'une agitation efficace. Le récipient est chauffé jusqu'à la disparition de l'interface liquide - vapeur puis refroidie jusqu'à la réapparition de cette interface. La disparition et la réapparition du ménisque permettent de cerner le point critique. Dans le cas des substances thermiquement instables, la température critique diminue en fonction du temps de mesure alors que la pression critique augmente (la décomposition thermique provoque la disparition de la substance initiale et produit d'autres composés plus légers). On effectue alors une extrapolation des valeurs mesurées au temps zéro afin d'obtenir les valeurs critiques vraies. Les appareils utilisés dans la méthode statique se différencient selon le type de récipient, le chargement de l'échantillon, la technique de chauffage, ou encore la détermination de composition [46].

2.2.2.2. Méthode dynamique

La méthode dynamique fut proposée par ROESS [47] pour déterminer les propriétés critiques des composés thermiquement instables. Le principe de cette méthode repose également sur l'observation de la disparition et la réapparition du ménisque mais cette fois-ci la cellule de mesure est un système ouvert. Le fluide traverse une cellule d'observation avec un débit variable au cours d'une mesure. Cette méthode permet de minimiser le temps de résidence du fluide dans la cellule et donc d'éviter la décomposition à haute température. Cependant, elle consomme une grande quantité du fluide. TEJA et al. [48] ont amélioré cette technique par diminution de la taille d'équipement et du temps de résidence. La méthode dynamique fut initialement appliquée aux corps purs tels que les alcanes, les acides carboxyliques et d'autres composés. Ensuite, HORSTMANN et al. [49] l'ont développé pour la détermination de points critiques de mélanges multi-constituants. SOO et al. [50] ont couplé la méthode dynamique à la méthode synthétique. Notons de plus que la méthode dynamique fut utilisée pour la mesure de pressions saturantes des substances thermiquement instables à hautes températures. En revanche, le désavantage majeur de cette méthode est l'impossibilité de la mesure de la densité critique en raison du volume inconnu [33].

2.2.2.3. Méthode PVT

La méthode PVT présente l'avantage de pouvoir déterminer toutes les coordonnées critiques (T_c, P_c, V_c) du système étudié. Le principe de cette technique repose sur des mesures de variation de pression en fonction du volume molaire à température donnée. L'isotherme du corps pur qui possède un point d'inflexion à tangente horizontale est l'isotherme critique T_c . La pression critique et la densité critique correspondent respectivement à la pression et la densité du point d'inflexion à tangente horizontale. L'expérience peut également être réalisée à partir d'isochores. De nombreuses études sont réalisées pour développer cette technique de manière à identifier plus précisément les coordonnées critiques. CHO et al. [51] et LEE et al. [52] ont couplé cette méthode à la technique d'observation visuelle pour mesurer les points critiques des mélanges dont la composition est déterminée par méthode synthétique. YU et al. [53] ont également appliqué cette technique aux mélanges mais ils ont déterminé la composition du mélange par méthode analytique.

2.2.2.4. Méthode acoustique

Le principe de cette méthode non-visuelle repose sur la variation de la vitesse de propagation du son à travers le fluide étudié. Au niveau d'un point critique le terme $c_v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \rightarrow 0$ de sorte que l'expression de la vitesse du son devient :

$$c = v \sqrt{\frac{T}{M c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} \quad (2.1)$$

Dans les expressions précédentes, v le volume molaire, M la masse molaire, c_v la capacité calorifique molaire à volume constant, T la température et P la pression. Les paramètres critiques sont associés à une vitesse du son minimale [54]. Ce principe peut être appliqué aux mélanges en mesurant la variation du temps de retard (le temps que met le son pour se progresser depuis l'émetteur et atteindre le récepteur) en fonction de la pression pour chaque isotherme. Le temps de retard maximal correspond à la vitesse minimale. L'isotherme qui possède un maximum absolu de temps de retard est l'isotherme critique T_c . D'après la littérature, cette méthode fut par exemple, appliquée aux corps purs, aux mélanges binaires, aux mélanges ternaires et aux mélanges quaternaires. En revanche, les mesures proches du point critique sont très difficiles à réaliser en raison d'une atténuation importante en vitesse de propagation acoustique. L'utilisation d'une faible fréquence de vibration permet de minimiser l'atténuation [55].

2.2.2.5. Autres méthodes expérimentales

Au point critique, les propriétés physiques et thermodynamiques prennent des valeurs particulières. Ces propriétés peuvent être utilisées pour identifier ou caractériser le point critique. NIKITIN et al. [56] ont utilisé une méthode de chauffage par impulsion de courant électrique pour déterminer les points critiques des substances thermiquement instables. Ils ont appliqué cette méthode aux n-alcanes, 1-alcènes, 1-alcanols, peroxyde d'hydrogène, acides carboxyliques et d'autres composés. BELYAKOY et al. [57] ont utilisé une méthode de diffusion de la lumière. Ils ont mesuré une variation de l'intensité lumineuse en fonction de la température. WANG et al. [58] ont mesuré l'indice de réfraction des phases liquides et vapeurs d'un fluide à différentes températures. L'indice de réfraction de la phase liquide devient identique à celui de la phase vapeur au point critique. CHESTER et al. [59] ont estimé les températures critiques et les pressions critiques des mélanges binaires à l'aide de mesures chromatographiques en phase supercritique.

2.3. Etudes théoriques pour le calcul des points critiques

2.3.1. Méthodes empiriques

2.3.1.1 Modèle des corrélations empiriques

En raison de la difficulté expérimentale, la capacité d'avoir des méthodes fiables pour corréler et prédire les propriétés critiques est hautement souhaitable. En plus des mesures directes, les propriétés critiques des mélanges sont généralement estimées à l'aide de diverses méthodes de corrélation, qui ont été examinées en termes de procédure d'estimation et de précision. Procédures empiriques impliquant l'utilisation de l'approche de la propriété excédentaire. Il y a deux inconvénients dans ces approches. Premièrement, la plupart de ces approches se limitent à estimer les propriétés critiques des mélanges d'hydrocarbures. La deuxième est que ces méthodes ont tendance à produire un ordre d'erreur plus élevé lorsqu'elles sont utilisées pour estimer les propriétés critiques des mélanges contenant du méthane [60]. Nombreuse de ces techniques de corrélation étaient essentiellement des procédures à la fois empiriques et théoriques et visaient à prédire les propriétés critiques des systèmes naturellement hydrocarbonés.

La corrélation de KURATA et KATZ [61], pour les propriétés critiques des mélanges d'hydrocarbures volatils et pour les systèmes d'hydrocarbures complexes était bien connue. Plus tard, DAVIS et al. [62], a modifié la méthode originale de KURATA-KATZ pour la rendre applicable aux systèmes de gaz naturel plus légers. Toutes ces méthodes de corrélation utilisent des corrélations graphiques avec des paramètres tels que la température et la pression pseudo-critiques, le point d'ébullition, volume molaire ou le poids moléculaire.

De nombreuses corrélations ont été développées pour prédire les propriétés critiques des composants purs et des mélanges. Ces corrélations reposent sur trois approches:

1. Des approches empiriques impliquant l'utilisation de propriétés en excès,
2. L'utilisation de la théorie de la solution conforme basée sur le concept que toutes les propriétés thermodynamiques des mélanges peuvent être évaluées à partir des propriétés des composants si les composants sont conformes à certains postulats de la mécanique statistique,
3. Une condition thermodynamique rigoureuse basée sur les dérivées partielles de l'énergie libre de GIBBS molaire par rapport à la composition.

L'approche empirique implique des calculs du modèle des corrélations est la suivante [60]:

$$F_c = \sum_{i=1}^n x_i F_{ci} + F_{corr} \quad (2.2)$$

Avec

x_i : Fraction molaire du composant i

F_c : est la propriété critique souhaitée

F_{corr} : est un terme de correction appelé excès de propriété du mélange.

De nombreuses corrélations ont été proposées sous la forme de l'équation (2.2) pour prédire les propriétés critiques des mélanges. La température critique des mélanges prédite par la corrélation de LI [20] (équation (2.5)) a été simplifiée par CHUEH-PRAUSNITZ [18] (équation (2.3)) pour toutes les approches empiriques. Toutes les corrélations ont donné des résultats avec de grandes erreurs et la nature chimique et la taille des composants limitent l'utilisation de ces corrélations. A l'exception de La corrélation de LI couplée avec la méthode de PRAUSNITZ [63] qui donne des valeurs plus précises, et des résultats satisfaisants [60].

2.3.1.2 Corrélation de CHUEH- PRAUSNITZ

La méthode de CHUEH-PRAUSNITZ pour déterminer la température pseudo-critique peut être généralisée pour les mélanges ayant un nombre quelconque de composants. L'équation généralisée est [64] :

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n \theta_i T_{ci} + \sum_i^n \sum_j^n \theta_i \theta_j \tau_{ij} \quad (2.3)$$

Où :

$$\theta_i = \frac{x_i V_{ci}^{2/3}}{\sum x_i V_{ci}} \quad (2.4)$$

$$\tau_{ij} = \frac{T_{ci} + T_{cj}}{2} \left[A + B \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right| + C \left(\frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right)^2 + D \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right|^3 + E \left(\frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right)^4 \right] \quad (2.5)$$

Avec :

τ_{ij} : L'interaction moléculaire pour chaque paire de molécules (forces intermoléculaires)

A, B, C et D : constantes empiriques tabulées pour différents binaires.

T_{cm} : Température critique de mélange en [K]

T_{ci} : Température critique de corps pur i en [K]

V_{ci} : Volume critique de corps pur i en [cm³.mol/g]

2.3.1.3 Corrélacion de LI

L'équation de LI [20], pour calculer la température pseudo-critique pour n'importe quel mélange, a la forme suivante :

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n \phi_i T_{ci} \quad (2.6)$$

Où :

$$\phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum x_i V_{ci}} \quad (2.7)$$

Avec :

T_{cm} : Température critique du mélange (K)

T_{ci} : Température critique du constituant i (K)

ϕ_i : Fraction critique volumique du constituant i

x_i : Fraction molaire du constituant i

V_{ci} : Volume molaire critique du constituant i (cm³.mol/g)

Les modèles de corrélation des états critiques pour les mélanges sont beaucoup plus importants que pour les corps purs. Une grande variété de modèles de corrélation empiriques, généralement avec une température d'ébullition moyenne et la composition du mélange comme paramètres, ont été proposées. On a deux types:

- Modèles de corrélations qui s'appliquent à des mélanges simples de composition connue;
- Modèles de corrélations qui s'appliquent à des fractions complexes d'hydrocarbures.

En général, les corrélations pour les deux types de mélanges sont limitées aux hydrocarbures et souvent uniquement aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques simples.

Pour les mélanges d'hydrocarbures simples, plusieurs corrélations empiriques pour la température et la pression critiques ont été proposées. Les corrélations les plus importantes sont celles proposées par KREGLEWSKI et KAY. Des modèles de corrélation plus précis ont été donnés par JOFFE, GRIEVES et ETTER et KAY. EDMISTER a résumé les corrélations de points critiques disponibles pour les mélanges d'hydrocarbures jusqu'en 1949. Les différentes équations utilisées pour corréler les propriétés critiques pour un mélange binaire sont [84] :

$$V_{12}^* = \frac{1}{8} [(V_1^*)^{\frac{1}{3}} + (V_2^*)^{\frac{1}{3}}]^3 \quad (2.8)$$

$$V^* = V_1^* x_1 + V_2^* x_2 + (2V_{12}^* - V_1^* - V_2^*) x_1 x_2 \quad (2.9)$$

x_1 et x_2 sont les fractions molaires.

V_i^* sont les volumes molaires pour les deux corps à température réduite $T_r = \frac{T}{T_c} = 0,6$.

Les θ_1 et θ_2 sont données par les équations suivantes :

$$\theta_1 = \frac{x_1 (V_1^*)^{\frac{2}{3}}}{x_1 (V_1^*)^{\frac{2}{3}} + x_2 (V_2^*)^{\frac{2}{3}}} \quad (2.10)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 \quad (2.11)$$

$$T_{12}^* = \frac{2(V_{12}^*)^{\frac{1}{3}}}{\frac{(V_1^*)^{\frac{1}{3}}}{T_{c1}} + \frac{(V_2^*)^{\frac{1}{3}}}{T_{c2}}} \quad (2.12)$$

$$T^* = (V^*)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{T_{c1}}{(V_1^*)^{\frac{1}{3}}} \theta_1 + \frac{T_{c2}}{(V_2^*)^{\frac{1}{3}}} \theta_2 + \left(\frac{2T_{12}^*}{(V_{12}^*)^{\frac{1}{3}}} - \frac{T_{c1}}{(V_1^*)^{\frac{1}{3}}} - \frac{T_{c2}}{(V_2^*)^{\frac{1}{3}}} \right) \theta_1 \theta_2 \right] \quad (2.13)$$

$$\omega_{12} = \frac{2\omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (2.14)$$

$$\omega = \omega_1 \theta_1 + \omega_2 \theta_2 + (2\omega_{12} - \omega_1 - \omega_2) \theta_1 \theta_2 \quad (2.15)$$

ω est le facteur acentrique

Finalement :

$$P^* = \frac{T^* (P_{c1} \theta_1 + P_{c2} \theta_2)}{(V^*)^{\frac{1}{3}} [T_{c1} \theta_1 / (V_1^*)^{\frac{1}{3}} + T_{c2} \theta_2 / (V_2^*)^{\frac{1}{3}}]} \quad (2.16)$$

$$P_{cm} = P^* \left[1 + (5,808 + 4,93\omega) \left(\frac{T_{cm}}{T^*} - 1 \right) \right] \quad (2.17)$$

Avec :

T_{cm} est la température critique de mélange en [K] calculée par l'équation (2.3)

P_{cm} est la pression critique de système binaire en [bar]

2.3.1.4 Corrélation de van POOLEN

Les équations de van POOLEN et al. [28], sont des corrélations qui permettent de calculer et de représenter la ligne des points critiques. Pour cela ils ont effectué des mesures expérimentales de quelques points critiques (au moins trois points (T_c , P_c , x_c), puis ils ont ajusté les coefficients G_{T1} , G_{T2} et G_{T3} (de même pour les G_{Pi}) dans les corrélations suivantes:

Corrélation pour la température critique du mélange (T_{cm}) :

$$T_{cm} = x_1 T_{c1} + (1 - x_1) T_{c2} + G_{T1} x_1 (1 - x_1) + G_{T2} x_1 (1 - x_1) (2x_1 - 1) + G_{T3} x_1 (1 - x_1) (2x_1 - 1)^2 \quad (2.18)$$

Corrélation pour la pression critique du mélange (P_{cm}) :

$$P_{cm} = x_1 P_{c1} + (1 - x_1) P_{c2} + G_{P1} x_1 (1 - x_1) + G_{P2} x_1 (1 - x_1) (2x_1 - 1) + G_{P3} x_1 (1 - x_1) (2x_1 - 1)^2 \quad (2.19)$$

G_{Ti} , G_{Pi} Coefficients des corrélations de calcul des coordonnées critiques (pour $i=1, 2$).

T_{c1} , P_{c1} Température et pression de corps purs le plus volatil en [K] et en [bar].

T_{c2} , P_{c2} Température et pression de corps purs le moins volatil en [K] et en [bar].

Avec les trois points expérimentaux et les coordonnées critiques du constituant de mélange (corps1 et corps2) on forme un système d'équations à trois inconnues G_{T1} , G_{T2} et G_{T3} ou G_{P1} , G_{P2} et G_{P3} simple à résoudre. Remplaçant G_{T1} , G_{T2} et G_{T3} (G_{P1} , G_{P2} et G_{P3}) dans les équations (2.18) et (2.19) et en fait incrément x_1 afin de trouver toutes les températures critiques (T_{cm}) et toutes les pressions critiques (P_{cm}) de mélange pour $0 \leq x_1 \leq 1$, et en trace la ligne critique.

La Figure 2.1 schématise les étapes à suivre pour tracer la ligne critique par la méthode de van POOLEN.

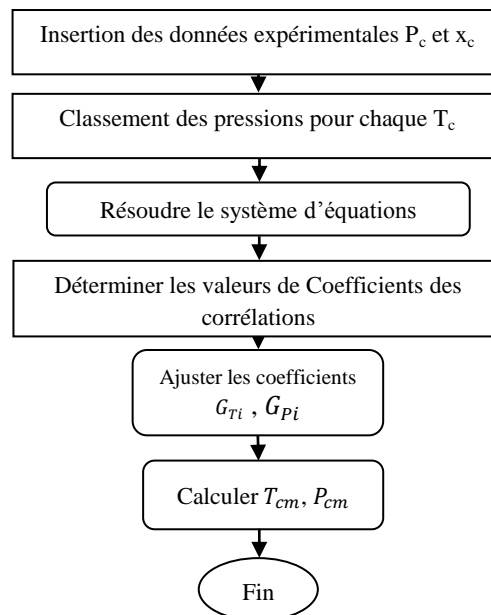


Figure 2.1. Organigramme de la méthode de van POOLEN

Il existe d'autres méthodes pour calculer les propriétés critiques des mélanges ; comme la méthode de contribution de groupe (la propriété d'une substance est fonction de la structure de la molécule) et les méthodes graphiques (de nombreux concepts de la dynamique du temps sont illustrés au moyen des graphiques représentant des fonctions thermodynamiques (c.-à-d. énergie, entropie et enthalpie), aussi les méthodes de la théorie de la solution conforme qu'est une approche alternative pour développer la corrélation pour estimer les propriétés critiques[97].

2.3.2. Méthodes indirectes

Dans les méthodes indirectes les enveloppes des phases d'équilibres ont été construites, à partir des données expérimentales, puis extrapoler au point où l'équilibre de phase est identique. A travers des données expérimentales $PTxy$, on peut déterminer les locations des points critiques en utilisant deux méthodes : méthode d'échelle [65], et l'autre en servant de l'équation de la volatilité relative [35], puis on trace la ligne critique en utilisant la corrélation de van POOLEN. L'innovation dans cette étude est l'association des données expérimentales avec un modèle thermodynamique. Cette association a permis la facilitation à la détermination des points critiques des mélanges binaires avec une grande précision [43].

2.3.2.1. Méthode de la volatilité relative

Lors d'un équilibre liquide-vapeur, le rapport entre les compositions d'un corps pur (i), en phase vapeur (y_i) et en phase liquide (x_i), est appelé le coefficient de partage :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.20)$$

Où K_i est défini comme la distribution d'un composant, i, entre les phases vapeur et liquide. Il est en fonction de la température et de la pression, et nous renseigne sur la volatilité de corps pur. On définit aussi la volatilité relative, qui est le rapport du coefficient de partage entre deux corps purs comme:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.21)$$

Au point critique la volatilité relative égale à l'unité ($\alpha_{ij}=1$) ;

Pour le mélange binaire :

$$\alpha_{12} = \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} = 1 \quad (2.22)$$

La méthode de volatilité relative permet la connaissance avec précision la position du point critique et par conséquent la limite du domaine d'instabilité de phase. La composition de la phase liquide par rapport au constituant le plus volatile (basse température d'ébullition) est calculée par le biais de l'égalité des coefficients de partage K_i . A cette composition, la température et la pression sont rapportées comme données critiques avec des bonnes incertitudes d'estimations.

La méthode de la volatilité relative est basée sur un ensemble d'étapes définies en vue d'obtenir un résultat déterminé, la Figure 2.2 suivante présente l'organigramme de cette méthode:

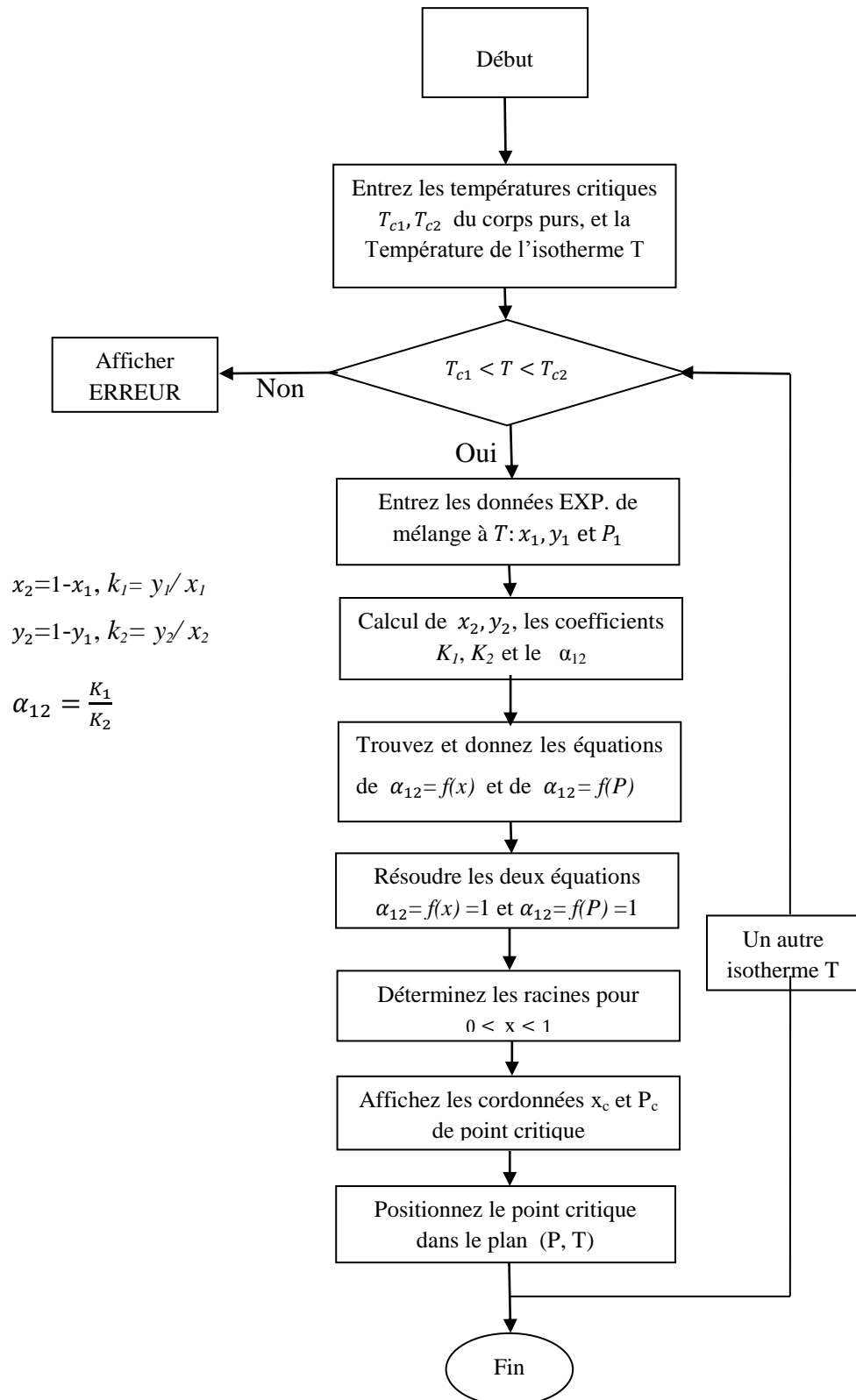


Figure 2.2. Organigramme de la méthode de volatilité relative

L'une des applications de cette méthode, celle avec le système binaire R116 + R290 à l'isotherme T=308,21K afin de déterminer le point critique à cette température, le Tableau 2.1 illustre les premières étapes de l'organigramme précédent.

Tableau 2.1.Méthode de volatilité relative: Calcul de x_2, y_2, K_1, K_2 et α_{12}

T/K	x_1	y_1	x_2	y_2	k_1	k_2	α_{12}	P/Mpa
308,21	0,029	0,152	0,971	0,848	5,2414	0,8733	6,0016	1,50
	0,084	0,308	0,916	0,692	3,6667	0,7555	4,8536	1,91
	0,160	0,415	0,840	0,585	2,5938	0,6964	3,7244	2,31
	0,264	0,499	0,736	0,501	1,8902	0,6807	2,7767	2,70
	0,406	0,565	0,594	0,435	1,3916	0,7323	1,9003	3,10
	0,502	0,597	0,498	0,403	1,1892	0,8092	1,4696	3,33
	0,569	0,601	0,431	0,399	1,0562	0,9258	1,1409	3,45

La figure 2.3 montre l'étape suivante concernant le traçage de la volatilité (α_{12}) en fonction de x : $\alpha_{12}=f(x)$ et en fonction de P : $\alpha_{12}=f(P)$, et l'équation qui définit la fonction correspondant aux courbes de volatilité relative.

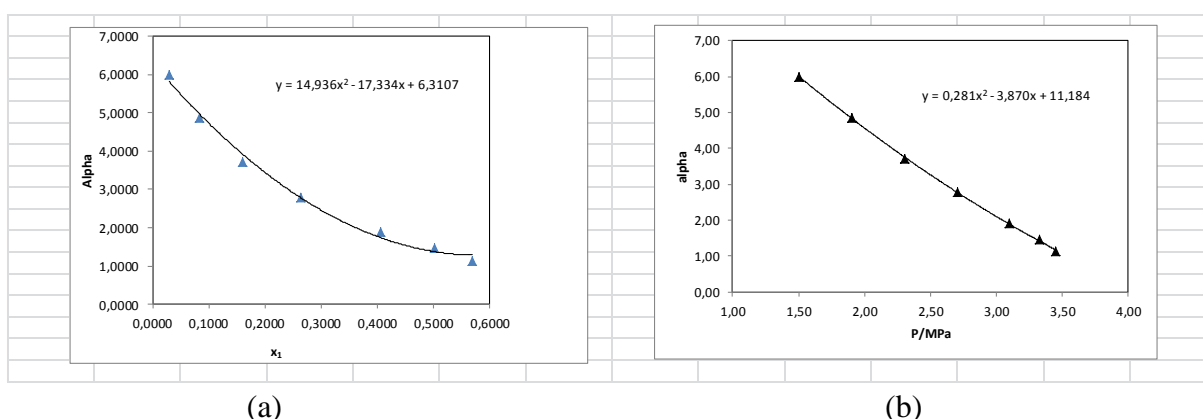


Figure 2.3. Traçage de volatilité relative: (a) : $\alpha_{12}=f(x)$; (b): $\alpha_{12}=f(P)$

Enfin des opérations consistent à égaliser les équations des courbes à l'unité ($\alpha_{12}= 1$): $f(x) =1$ et $f(P) =1$ puis les résoudre afin de trouver les valeurs P_c et x_c qui sont rapportés comme données critiques (Tableau 2.2.)

Tableau 2.2. Coordonnées critiques par volatilité relative

	a	b	c	Δ	x_c, P_c
$\alpha_{12}=f(x)$	14,93	-17,33	5,31	16,7843	$x_c=0,6102$
$\alpha_{12}=f(P)$	0,281	-3,869	10,18	3,526841	$P_c=3,542$

a, b, c : coefficients de l'équation ; $\Delta=b^2-4ac$

x_c, P_c : coordonnées de point critique

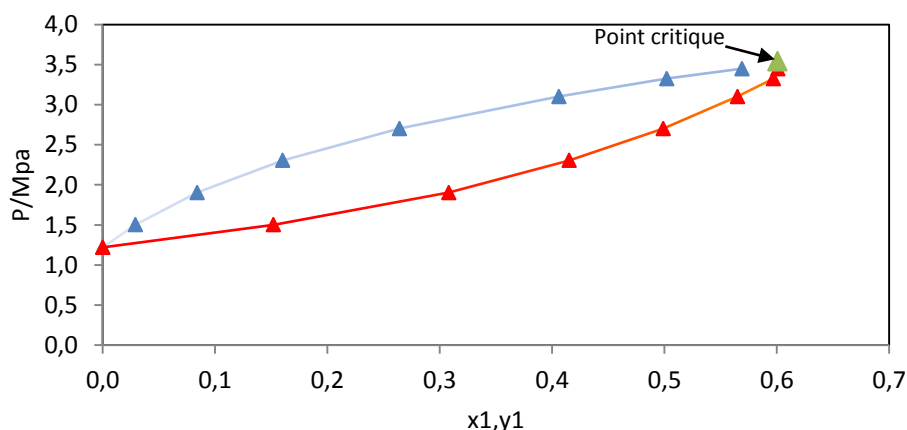


Figure 2.4. Point critique dans le plan (P, x) par la méthode de volatilité relative
Triangle désigné par flèche : Point critique

2.3.2.2. Méthode de loi d'échelles

La méthode de loi d'échelles fait part des méthodes théoriques existantes permettant de déterminer le comportement de la phase critique et le lieu du point critique pour les mélanges binaires [66]. Avec les sources de littérature les plus récentes et pour s'assurer que toutes ces sources sont prises en compte, les points critiques obtenus à partir des mesures VLE ont également été inclus dans les graphiques. Dans chaque cas, les coordonnées critiques sont estimées à l'aide d'une forme simple mais efficace de la loi d'échelle, qui extrapole à la composition critique x_c et P_c en utilisant uniquement un ensemble de données $PTxy$.

Dans une étude du comportement de mise à l'échelle des mélanges de fluides de LENNARD-JONES par repondération d'histogramme, POTOFF et PANAGIOTOPOULOS [67] ont constaté que les mêmes exposants critiques s'appliquent aux mélanges et aux fluides purs. Il est proposé de représenter le diagramme pression-composition en complétant la loi d'échelle quasi critique par un terme linéaire. Comparé aux composants purs, cela peut être vu comme l'ajout d'un terme d'ordre supérieur dans une expansion de type Taylor pour correspondre au comportement observé à une certaine distance du point critique. Au voisinage immédiat du point critique, le terme linéaire disparaît par rapport au terme exposant [68].

Pour les isothermes, cela sera présenté sous la forme de deux équations simultanées [68]:

$$y - x = \lambda_1(P_c - P) + \mu(P_c - P)^\beta \quad (2.23)$$

$$\frac{y-x}{2} - x_c = \lambda_2(P_c - P) \quad (2.24)$$

La constante β est une constante critique universelle égale à 0,325, et s'applique aux mélanges et aux formes de composés purs des lois d'échelle ci-dessus. λ_1, λ_2 et μ sont des paramètres empiriques ajustables de données expérimentaux de (P - x, y) au-dessous du point critique. Pour cette méthode, l'état critique (quasi-critique) du diagramme pression-composition est présenté par les lois d'échelles avec deux équations à résoudre simultanément. Les points critiques des mélanges binaires et le comportement de la phase quasi critique ont été approximés par l'utilisation d'une mise à l'échelle étendue comme proposé précédemment.

- L'équation (2.23) présente l'évolution de la composition (x, y) entre la phase vapeur et la phase liquide avec la pression, le diagramme P-x-y est représenté par un terme linéaire, pour le comportement loin du point critique, et un terme exponentiel, qui prend la préférence au voisinage critique [68].

- L'équation (2.24) exprime les équations de la méthode d'échelle et l'évolution de (x, y) avec la pression. Dans cette équation, la distance entre les compositions de phases moyennes, jusqu'au point critique, est proportionnelle aux différences de pressions correspondantes, c'est-à-dire la loi des diamètres rectilignes. Les lois d'échelle ont été testées sur des données de la littérature VLE isotherme, consistant en des points critiques déterminés expérimentalement, de plusieurs systèmes d'hydrocarbures et d'alcools, et ont produit des erreurs ne dépassant pas 3% pour la pression et la composition [42].

Suivant des étapes de calculs et d'organisations le problème finalement conduit à minimiser la somme S (équation 2.25) jusqu'à condition de convergence afin d'aboutir au point critique:

$$S = \sum_i (Dif1)_i^2 + \sum_i (Dif2)_i^2 \quad (2.25)$$

Tel que :

$$Dif1 = (y - x) - (A + C) \quad (2.26)$$

$$Dif2 = \frac{1}{2}(y + x) - (x_c + B) \quad (2.27)$$

Où :

$$A = \lambda_1(P_c - P) \quad (2.28)$$

$$B = \lambda_2(P_c - P) \quad (2.29)$$

$$C = \mu(P_c - P)^\beta \quad (2.30)$$

Avec :

A , B et C sont des paramètres intermédiaires à calculer dans chaque itération.

La Figure 2.5 présente la méthodologie de calcul pour la méthode de lois d'échelles.

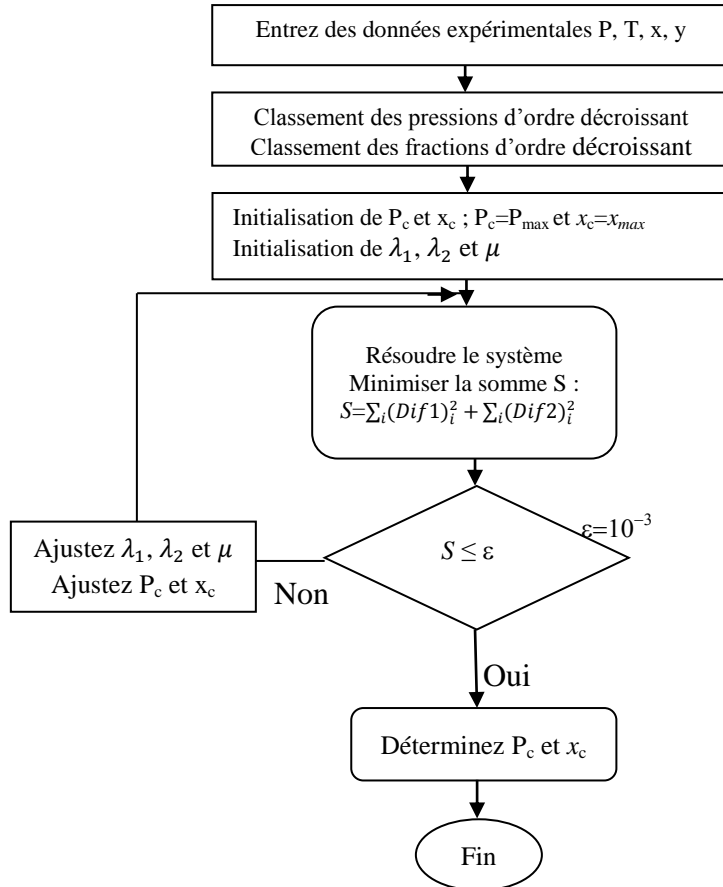


Figure 2.5. Méthodologie de calcul de la méthode de loi d'échelles

Ceci est illustré par le système butane-dioxyde de carbone, pour lequel des données précises sont disponibles auprès de HSU et al. [69]. A la température de 377,6 K, la courbe de coexistence (P , x) est plutôt plat près du point critique, alors qu'elle est beaucoup plus étroite et nette à 319,3 K (Figure 2. 6). Un accord positif avec la littérature a été observé, avec des correspondances étroites. [68]

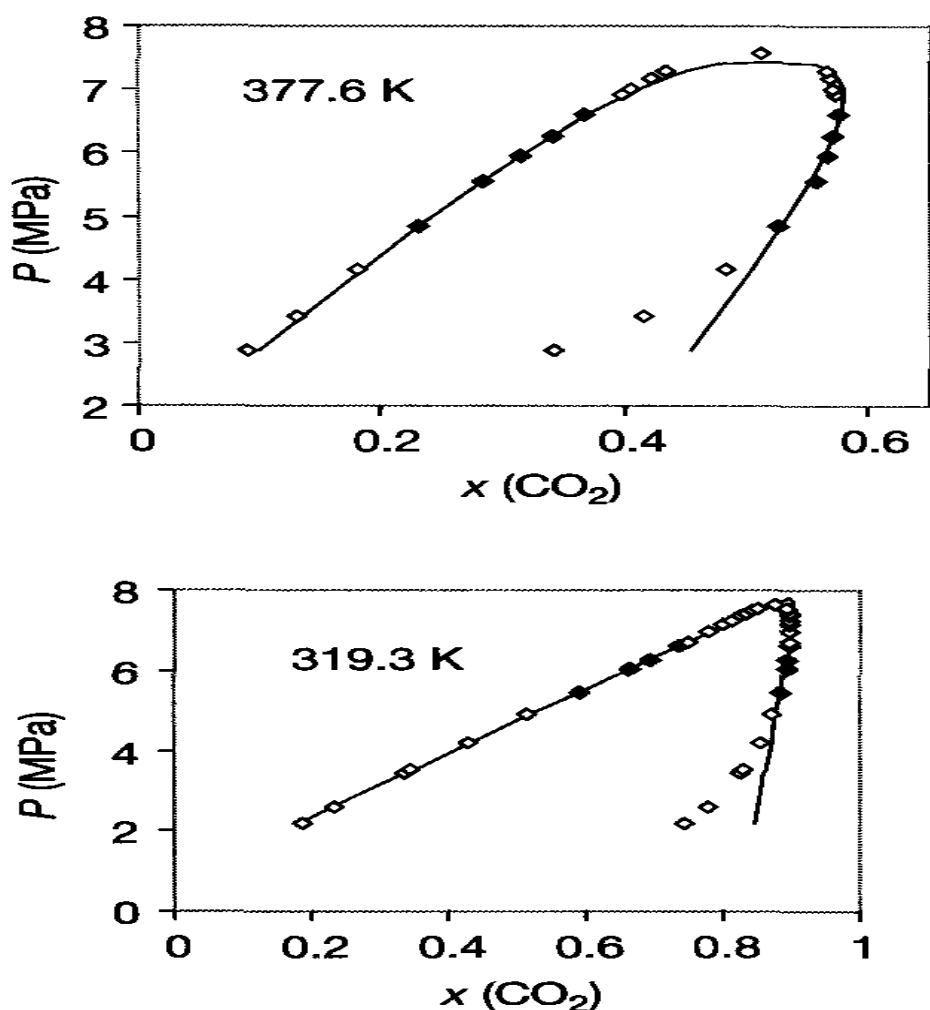


Figure 2.6. Point critique dans le plan (P , x) par la méthode de loi d'échelles [68]
Système carbone+ butane à 377,6 K et 319,3 K

2.3.3. Méthodes directes

2.3.3.1. Solution analytique d'équation d'état cubique (PVT)

2.3.3.1.1. Bref rappel sur les équations d'état [70]

Une équation d'état (EOS) peut être définie comme une équation algébrique qui peut décrire la relation entre la pression, la température et le volume. Des méthodes des équations d'état cubiques ont été appliquées pour estimer les propriétés des corps purs et des mélanges. Il existe différentes formes d'équations d'état cubiques, allant de deux à trois et à quatre paramètres. Pour les mélanges, les coefficients d'interaction entre les constituants doivent être inclus pour tenir compte de la plus grande précision. L'un des premiers et le plus simple, peut-être le modèle d'équation d'état le plus connu est la loi du gaz parfait : $PV = RT$ Le facteur

de compressibilité Z est un facteur de correction de la loi du gaz idéal, l'équation précédente devient :

$$PV = ZRT \quad (2.31)$$

Depuis la proposition de l'équation de van der WAALS [30], et comme elle représente mal les propriétés de la phase liquide, d'autres chercheurs ont fait des améliorations en particulier de l'expression de la pression moléculaire qui comprend le paramètre attractif a . En 1949, REDLICH ET KWONG [71] ont proposé une première modification. Puis en 1972, SOAVE [72] a modifié l'expression du terme attractif, l'équation permet de mieux corrélérer les données expérimentales et d'améliorer la représentation de la zone critique pour les composés non ou légèrement polaires. Et pour bien représenter les composés polaires, PENG ET ROBINSON [21] en 1976, ont proposé une autre modification du terme attractif, qui donne des résultats plus proches aux résultats expérimentaux. D'autres ont été réalisés par la suite comme la modification de HARMANES et KNAPP [73], PATEL et TEJA [74] et TREBBLE et BISHNOI [75]. En 1980, SCHMIDT et WENZEL [76] ont donné une expression générale des équations cubiques.

Le tableau (2.3) présente les différentes équations cubiques qu'on va les utiliser dans cette étude, ainsi que leurs paramètres. La détermination de a et b s'effectue au point critique.

Tableau (2.3) : Equations d'états et leurs paramètres

Nom du model (s)	u	w	Formule d'équations d'état	Parameters d'EOS
VAN DER WAALS[30]	0	0	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2} \quad (2.32)$	$\alpha = 0,421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = 0,125 \frac{RT_c}{P_c}$
SOAVE-REDLICH-KWONG [72]	1	0	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + bv} \quad (2.33)$	$\alpha = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha_i(T)$ $b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$
PENG-ROBINSON [21]	2	-1	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.34)$	$\alpha = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha_i(T)$ $b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c}$
SCHMIDT et WENZEL [76]	u	w	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.35)$	$\alpha = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$

En général $w = 1 - u$, le terme des équations (2.32) à (2.35) qui est lié aux forces de pression répulsive est le terme $\frac{RT}{v-b}$, tandis que le terme lié à l'attraction des forces de pression est le deuxième. Bien connu, il existe d'autres équations cubiques que celles qui viennent d'être présentées.

2.3.3.1.2. Méthode de résolution

Cette partie présente en court la technique basée uniquement sur la théorie de van der WAALS des équations d'états cubiques utilisant le facteur de compressibilité. L'ensemble résultant d'équations constitue la base des calculs des points critiques. Ceux-ci incluent les différentes équations d'états mentionnés dans le tableau ci-dessus, utilisant l'équation d'état cubique généralisée de SCHMIDT et WENZEL [76]. Le terme "cubique généralisé" est utilisé dans le cadre de l'équation (2.35), car il peut être réduit ou simplifié sous la forme de l'une des équations d'états cubiques connues par affecter des valeurs entières spécifiques aux paramètres u et w . Aussi que l'algorithme et l'organigramme développés pour calculer les propriétés critiques.

Une méthode itérative a été employée pour la prédiction des propriétés des mélanges binaires. De manière générale, la méthode itérative utilise la pression critique, température critique, facteur de compressibilité, poids moléculaire et composition des corps purs. Pour certains mélanges binaires, les données expérimentales trouvées dans la littérature sont limitées à la pression et à la température critique. La méthode a été appliquée à des mélanges rapportés dans la littérature avec pressions et température donnés. La procédure de calcul (Annexe E) en bref est la suivante :

L'équation (2.35) est développée en volume puis en terme de facteur de compressibilité critique ($Z_c = Pv/RT$) s'écrit au point critique :

$$Z_c^3 - (1 + B_c - uB_c)Z_c^2 + (A_c - uB_c - uB_c^2 + wB_c^2)Z_c - (A_cB_c + wB_c^2 + wB_c^3) = 0 \quad (2.36)$$

Avec :

$A_c = \frac{aP_c}{(RT_c)^2}$ et $B_c = \frac{bP_c}{RT_c}$ paramètres d'équation cubique en fonction des propriétés critiques.

$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$ et $b = \sum_i x_i b_i$ paramètres de mélange binaire sont calculées à partir de la règle de mélange classique de van der WAALS.

$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$; k_{ij} est le paramètre d'interaction binaire calculé par des corrélations données par TSONOPOULOS [77] et RAMAN [78].

Comparant l'équation (2.36) avec l'équation de facteur de compressibilité critique expérimental [78]: $(Z - Z_c)^3 = Z_c^3 - 3Z_c Z^2 + 3Z_c^2 Z - Z_c^3 = 0$ on exprimant A_c et B_c en fonction de Z_c , u et w et on les remplace dans l'équation (2.36).

On obtient l'équation (2.37) de 3^{eme} degré en Z_c sous la forme :

$$C_{1z}Z_c^3 + C_{2z}Z_c^2 + C_{3z}Z_c + C_{4z} = 0 \quad (2.37)$$

Avec :

$$C_{1z} = 12u + 6u^2 + u^3 + 8 \quad (2.38)$$

$$C_{2z} = 3(3w - 4u - 4u^2 - 3uw - 1) \quad (2.39)$$

$$C_{3z} = 3(u - 2w + 2u^2 + 2uw) \quad (2.40)$$

$$C_{4z} = w - u^2 - uw \quad (2.41)$$

Cherchant maintenant à exprimer B_c en fonction de u et w (sans Z_c) (annexe E). Avec quelques remplacements et arrangement, on trouve aussi une équation de 3^{eme} degré en B_c sous la forme :

$$C_{1b}B_c^3 + C_{2b}B_c^2 + C_{3b}B_c + C_{4b} = 0 \quad (2.42)$$

Avec :

$$C_{1b} = 12u + 6u^2 + u^3 + 8 \quad (2.43)$$

$$C_{2b} = 3(9w + 5u - u^2 + 5) \quad (2.44)$$

$$C_{3b} = 6 + 3u \quad (2.45)$$

$$C_{4b} = -1 \quad (2.46)$$

Les solutions des équations (2.37) et (2.42) sont calculées par la méthode de CARDAN (voir Annexe B) [31], [79]. Finalement on trouve les expressions qui donnent les propriétés critiques du système :

$$P_c = \frac{aB_c^2}{b^2A_c} = \frac{aB_c^2}{b^2(3Z_c^2 + (u+w)B_c^2 + uB_c)} \quad (2.47)$$

$$T_c = \frac{aB_c}{bRA_c} = \frac{aB_c}{bR(3Z_c^2 + (u+w)B_c^2 + uB_c)} \quad (2.48)$$

$$V_c = \frac{bZ_c}{B_c} \quad (2.49)$$

Avec :

$$A_c = 3Z_c^2 + (u + w)B_c^2 + uB_c \quad (2.50)$$

Ci-dessous la figure 2.7 présente l'organigramme concernant cette méthode, l'algorithme de cette méthode, étape par étape, est le suivant :

Etape 1. Définie les propriétés T_c , P_c , ω de chaque corps pur

Etape 2. Définie $T_{c,exp}$ et $P_{c,exp}$ expérimental de mélange

Etape 3. Calcule les paramètres des corps purs et ceux de mélange

Etape 4. Calcule B_c (résoudre l'équation (2.42))

Etape 5. Calcule Z_c (résoudre l'équation (2.37))

Etape 6. Détermine A_c (utilisant l'équation : (2.50))

Etape 7. Calcule $P_{c,cal}$ (équation (2.47)), $T_{c,cal}$ (équation (2.48)), $V_{c,cal}$ (équation (2.49))

Etape 8. Calcule la déviation relative absolue sur la pression et sur la température

Etape 9. Fin de calcul

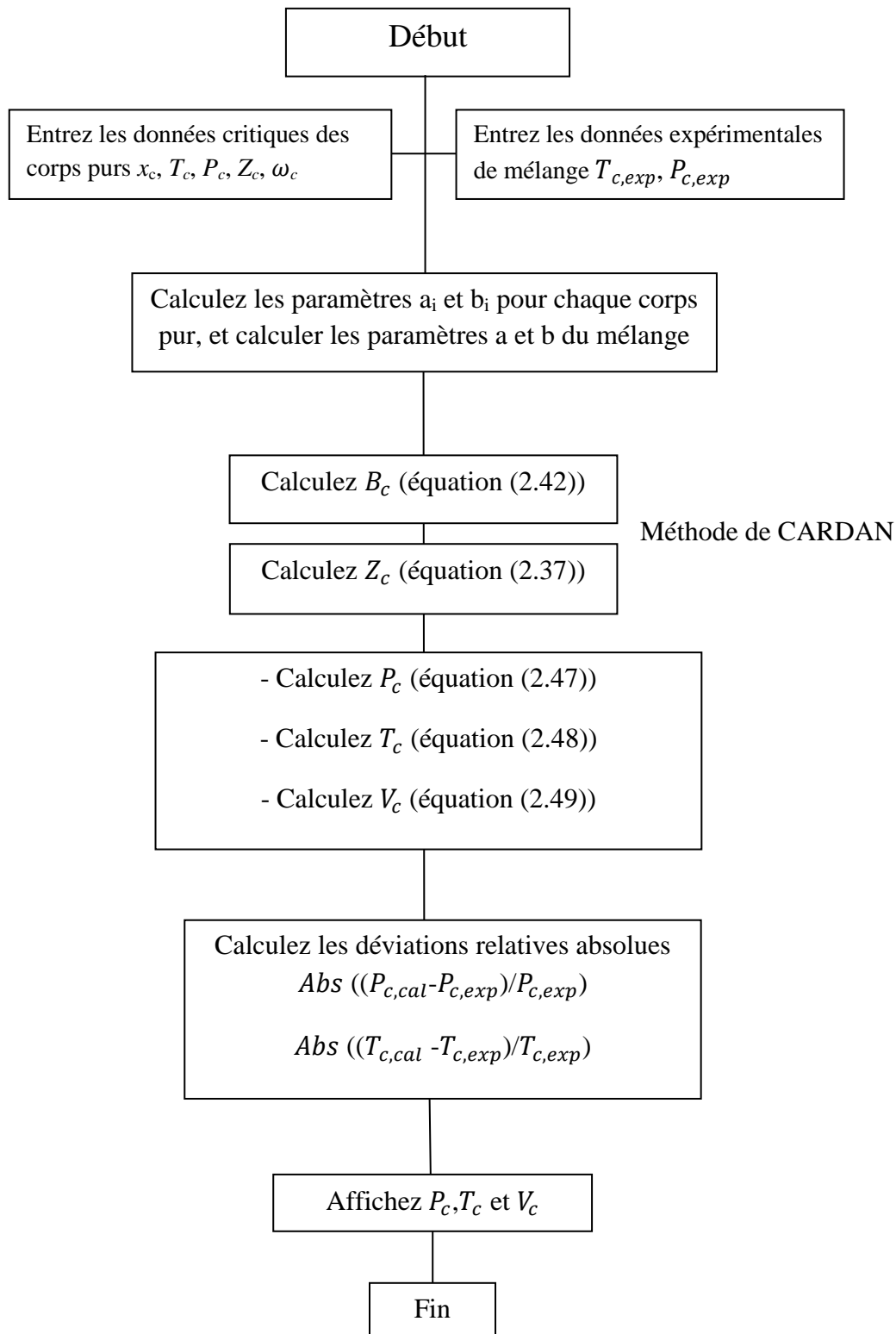


Figure 2.7 Organigramme de calcul par la solution analytique (PVT)

2.3.3.2. Résolution numérique avec modèles thermodynamiques

Pour calculer les points critiques des mélanges, il est nécessaire de disposer d'équations caractérisant les conditions critiques. Pour commencer, il est essentiel de remarquer que les points critiques possèdent une variance égale à un. Par conséquent, pour calculer un point critique, il est nécessaire de se fixer une variable parmi les inconnues du problème qui sont : la température T_c , le volume molaire v_c et la composition x_c . On peut alors résoudre les deux conditions critiques par rapport aux deux inconnues restantes. On s'intéresse à l'étude de stabilité des mélanges parce qu'elle est très importante. De la même manière que pour les corps purs, le mélange est stable lorsque l'enthalpie libre de GIBBS (G) ou l'énergie libre d'HELMHOLTZ (A) est minimale.

2.3.3.2.1. Critère de stabilité

Pour l'analyse de stabilité d'un corps en équilibre, par exemple une balle en mouvement dans une demi-sphère, il faut étudier la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport aux variables de mouvement. La position d'équilibre est stable si la seconde dérivée est positive. Pour l'étude de la stabilité en Thermodynamique, il faut faire intervenir la matrice des dérivées secondes de U (énergie interne) par rapport à toutes les variables et calculer le déterminant D . Le système devient instable lorsque le déterminant est négatif. Ainsi, nous avons une démixtion de phases (une phase liquide et une phase vapeur) [37]. A la limite de stabilité (au point critique), le déterminant est nul. Ainsi, nous obtenons la relation qui concerne le calcul du point critique d'un corps pur :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.51)$$

Une deuxième condition s'obtient en écrivant la développée de Taylor à l'ordre 4 de l'énergie interne U par rapport à l'équilibre U° :

$$U = U^\circ + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^3 + \Theta(T, V) \quad (2.52)$$

La condition de stabilité impose (l'énergie minimale) :

$$U - U^\circ + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV > 0 \quad (2.53)$$

et ainsi :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^3 + \Theta(T, V) > 0 \quad (2.54)$$

On aboutit ainsi aux conditions de la limite de stabilité, c'est-à-dire au point critique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2.55)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2.56)$$

$$\left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T < 0 \quad (2.57)$$

Il est intéressant de connaître la stabilité d'un mélange avant d'effectuer un calcul d'équilibre liquide-vapeur ou pour valider un résultat de calcul. Pour connaître la stabilité d'un mélange analysons la courbe montrant l'enthalpie libre de GIBBS en fonction de la composition pour une température et pression données [37].

Dans tous les cas, il apparaît une zone où l'enthalpie libre de GIBBS est supérieure à la somme des enthalpies libres des composés purs. Cependant, comme l'enthalpie libre de GIBBS de mélange est minimale, nous avons alors une démixtion. En 1982, MICHELSEN [80] a mis en œuvre le critère de stabilité par une minimisation du plan tangent à partir d'une hypothétique démixtion de phase.

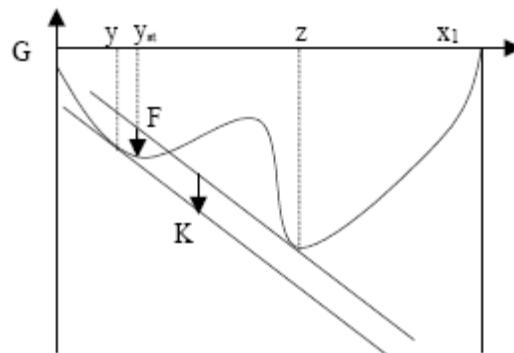


Figure 2.8 : Critère du plan tangent [80]

Puis, il a appliqué ce critère pour les points stationnaires en tenant compte que toutes les dérivées par rapport aux différentes variables sont nulles. La méthode, consiste à minimiser la distance entre l'hyperplan tangent et la surface de l'enthalpie de libre de GIBBS. Si le système est stable le plan tangent doit toujours être sous la surface de l'enthalpie libre de GIBBS ; au contraire, une instabilité existe si on trouve une valeur négative pour cette distance. De la même manière que pour les corps purs, le mélange est stable lorsque G ou A est minimal. Réécrivons le critère de stabilité à partir de l'enthalpie libre de GIBBS.

Le développement en série de TAYLOR de l'enthalpie libre de GIBBS autour du point d'équilibre donne :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.58)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.59)$$

$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right)_{T,P} = 0 \quad (2.60)$$

HEIDEMANN et KHALIL [22] ont montré que la condition de stabilité peut être réécrite à partir de L'énergie libre D'HELMHOLTZ en considérant que la variation de densité est constante au point critique.

2.3.3.2.2. Méthode de HEIDEMANN-KHALIL [81]

Pour la méthode de résolution numérique proposée par HEIDEMANN et KHALIL [22] en 1980, les auteurs choisissent dans leur algorithme de spécifier la composition critique. Par ailleurs, ils modifient la spécification critique sur les termes du second ordre de la sorte:

$$\begin{aligned} & [\Delta A - \sum_i \mu_{i0} \Delta n_i]_{T_0, V_0} = \\ & \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \cdot \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + 0(\Delta n^4) = Q + C + \\ & 0(\Delta n^4) = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

La condition au point critique est que le terme quadratique et le terme cubique soit nul :

$$Q = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j = 0 \quad (2.62)$$

$$C = \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \cdot \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (2.63)$$

Pour chaque perturbation Δn_i , Δn_j et Δn_k équations (2.62) sera écrite sous la forme matricielle

$$\mathbf{Q} \cdot \Delta n = 0 \quad (2.64)$$

Tel que : $\Delta n^T \cdot \Delta n = 1$, et les éléments de la matrice \mathbf{Q} sont donnés par $q_{ij} = \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j}$: l'expression du coefficient de fugacité, terme quadratique et le terme cubique sont donnés dans l'annexe C.

Comme T et V sont imposés, la condition de stabilité impose que le déterminant de Q soit positif, et au point critique (limite de stabilité) on a :

$$Det(Q) = 0 \quad (2.65)$$

Ceci implique qu'il existe un vecteur (de n composantes) tel que :

$$Q \cdot \Delta N = 0 \text{ et } \Delta N^T \cdot \Delta N = 1 \quad (2.66)$$

Finalement les points critiques sont calculés pour toutes les fractions molaires et pour différents mélanges binaires en solvant les équations (2.62) et (2.63) utilisant la méthode de NEWTON-RAPHSON [82], [83]. Premièrement en calcul la température T où la déterminant de Q soit nul, puis et à partir de l'équation (2.64) on détermine le vecteur Δn , et enfin résoudre l'équation (2.63). Voici sommairement l'organigramme proposé (Figure 2.9) et l'algorithme de calcul au-dessus :

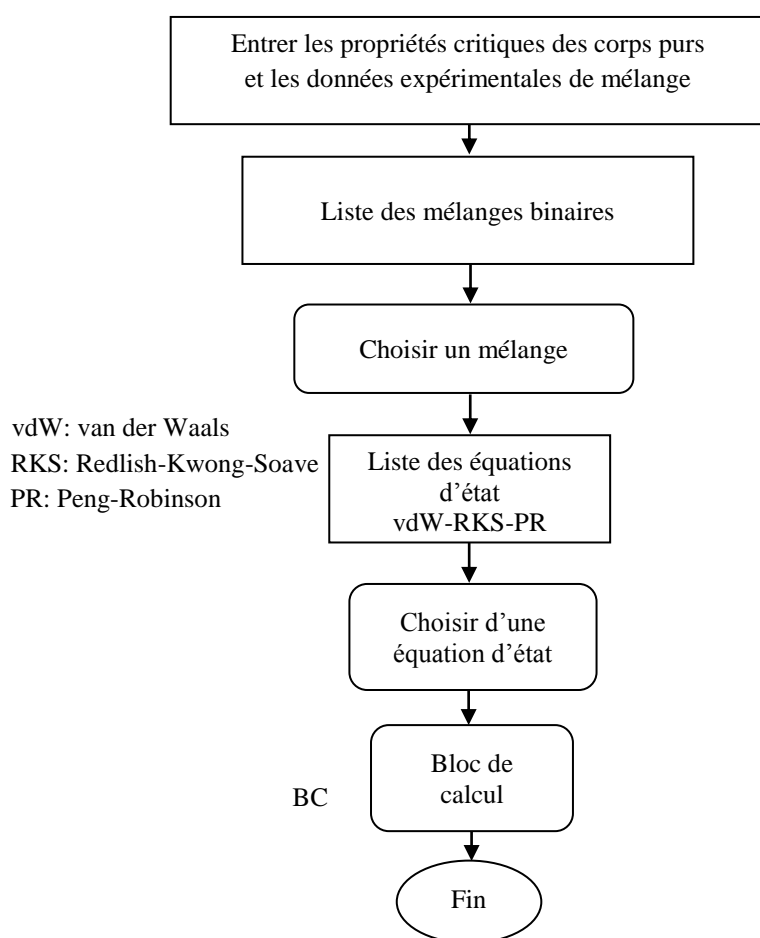


Figure 2.9. Organigramme de calcul des points critiques par les modèles thermodynamiques

L'algorithme pour le bloc de calcul (BC) est:

Etape 1. Fixer la composition critique x_c .

Etape 2. La température critique est initialisée à $T_c = 0,5 \sum x_i T_{ci}$. Le volume molaire critique est initialisé à $V_c = 4b$.

Etape 3. On cherche à volume molaire fixe, à l'aide d'une méthode de NEWTON-RAPHSON la température T_c telle que l'on ait $\det \mathbf{Q} = 0$.

Etape 4. On calcule ΔN tel que $\mathbf{Q} \cdot \Delta N = 0$, normalisation de ΔN

Etape 5. On calcule la quantité $C = \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \cdot \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k$

Etape 6. Si $C = 0$, la résolution est terminée. Si non, on effectue une itération sur le volume critique à l'aide d'une méthode de NEWTON-RAPHSON et on retourne à l'étape 3.

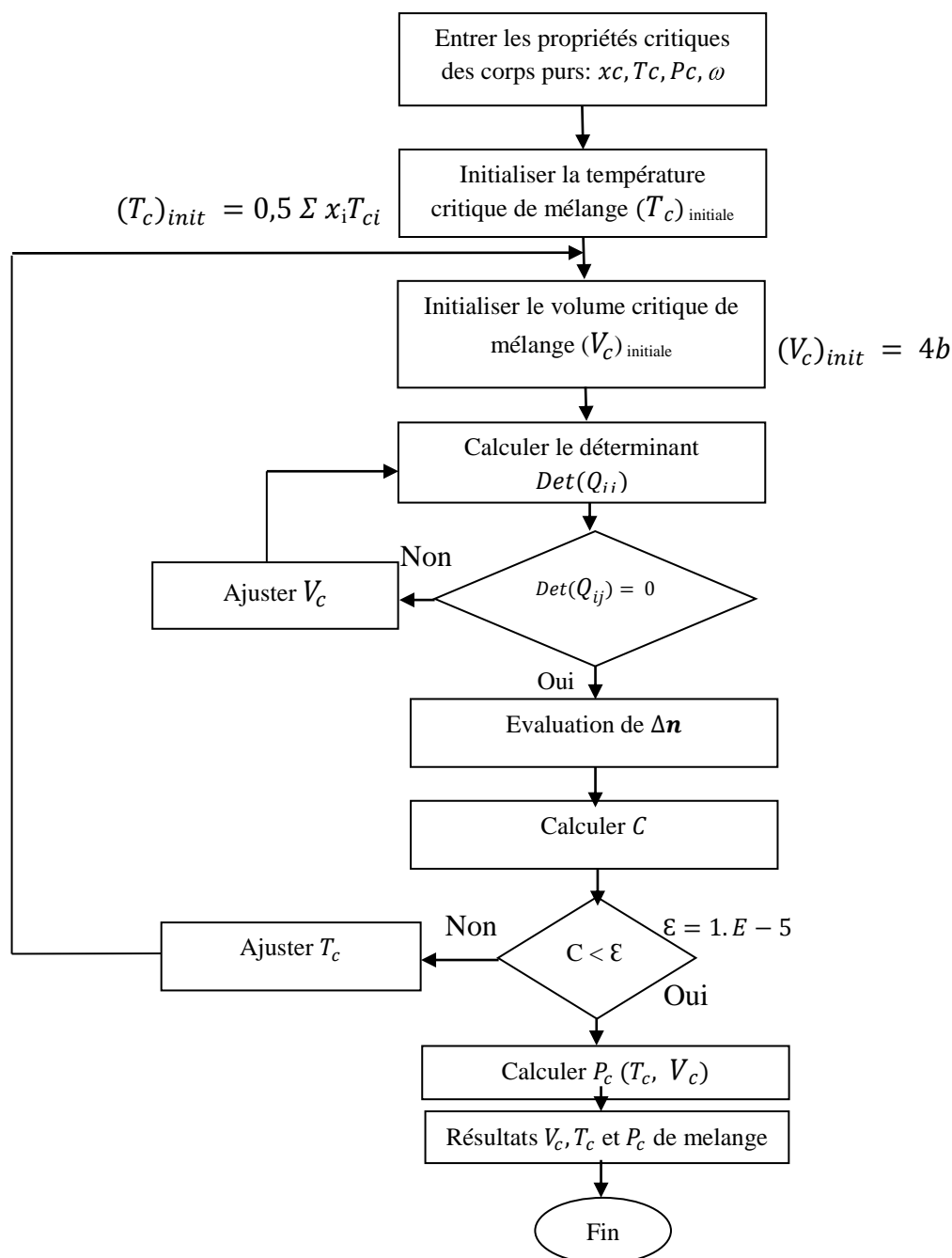


Figure 2.10 Calcul des points critiques par la méthode de HEIDEMANN-KHALIL

2.4. Conclusion

Différentes méthodes concernant le calcul des propriétés critiques pour les mélanges, des méthodes utilisent les valeurs moyennes, méthodes basées sur les enveloppes des phases d'équilibres (ELV) et d'autres résolvent les équations critiques de la thermodynamique.

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes de calcul pour la détermination des points critiques dans les systèmes binaires ainsi des procédures utilisa des modèles thermodynamiques et autres modèles mathématiques pour au comparer et confirmer les résultats obtenus.

Nous avons présenté à travers ce chapitre cinq méthodes différentes qui permettront la détermination avec la plus grande précision possible le lieu des points critiques dans des catégories des mélanges binaires. Nous avons donné une description mathématique détaillée de l'approche de HEIDEMANN-KHALIL (HK), et aussi la méthodologie de la résolution analytique d'une équation d'état (PVT). De plus, nous avons montré un bref aperçu sur les différentes méthodes expérimentales dans le cadre de l'étude des systèmes binaires. Nous présentons aussi les algorithmes et les organigrammes de calcul de chaque méthode.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats obtenus d'un échantillon de chaque groupe de mélange. Les méthodes sont capables de déterminer les points critiques des systèmes binaires. Les données des méthodes utilisent les résultats expérimentaux sont de type $PTxy$ (pression, température, composition liquide - vapeur).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

3.1. Propriétés des corps purs

3.2. Exposition de l'étude

3.3. Systèmes binaires contenant les hydrocarbures

3.3.1. Tableaux des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)

3.3.2. Illustration graphique des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)

3.4. Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone

3.4.1. Tableaux des résultats : CO₂(1) + R1234yf (2)

3.4.2. Illustration graphique des résultats : CO₂(1) + R1234yf (2)

3.5. Systèmes binaires contenant les alcools

3.5.1. Tableaux des résultats: Propanol (1) + cyclohexane (2)

3.5.2. Illustration graphique des résultats: Propanol (1) + cyclohexane (2)

Conclusion

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous dresserons le bilan des résultats obtenus par les modèles thermodynamiques et par les différentes méthodes de calcul sur un mélange binaire pour chaque famille (n-alcane + n-alcane, n-alcane + CO₂ et n-alcane + alcool). Dans un premier temps, les résultats obtenus sur les systèmes binaires seront détaillés dans des tableaux qui donnent, pour chaque système étudié, les valeurs des propriétés critiques et des écarts relatifs calculées. Dans un second temps, nous illustrerons graphiquement les résultats des modèles utilisés sur les projections principales; plans (T, x), (P, x) et (P, T).

Nous allons présenter les résultats de la modélisation des données expérimentales. Nous présenterons en détail la méthode de calcul pour chaque modèle pour déterminer les points critiques. Après, une comparaison consacrée aux résultats de la modélisation des points critiques tirés de la littérature.

3.1. Propriétés des corps purs

Pour le calcul des diverses propriétés thermodynamiques à l'équilibre, les propriétés critiques des corps purs, utilisés comme paramètres des équations d'état, sont nécessaires. Le Tableau 3.1 donne la liste des 23 corps purs utilisés dans cette étude, et résume ces différentes propriétés physiques (T_c , P_c et ω) qui ont été obtenues à partir de quatre sources. REID et al. [84] a été utilisé pour la plupart des corps. Pour les composés qui ne figurent pas dans cet ouvrage, les sources [85], [86] et [87] ont fourni les informations manquantes. Tandis que le Tableau 3.2 présente les systèmes binaires testés et les interactions binaires de ces différents systèmes (k_{ij}).

Nom moléculaire	Formule chimique	T_c/K	P_c/MPa	ω
n-Butane	C_4H_{10}	425,20	38,00	0,199
Dioxyde de carbone	CO_2	304,10	73,80	0,239
Cyclohexane	C_6H_{12}	553,50	40,70	0,212
n-Décane	$C_{10}H_{22}$	617,70	21,20	0,489
Difluorométhane ^a	CH_2F_2	351,55	58,30	0,271
Ethane	C_2H_6	305,40	48,80	0,099
Ethanol	C_2H_6O	513,90	61,40	0,644
n-Heptane	C_7H_{16}	540,30	27,40	0,349
n-Hexane	C_6H_{14}	507,50	30,10	0,299
Hexanol	$C_6H_{14}O$	611,00	40,50	0,560
Hexafluoroéthane	C_2F_6	293,00	30,60	0,257 ^b
n-Pentane	C_5H_{12}	469,70	33,70	0,251
Méthane	CH_4	190,40	46,00	0,011
n-Nonane	C_9H_{20}	594,60	22,90	0,445
Propane	C_3H_8	369,80	42,50	0,153
2-Propanol	C_3H_8O	508,30	47,60	0,665
n-Octane	C_8H_{18}	568,80	24,90	0,398
1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane ^a	C_3HF_7	375,95	29,80	0,363
1, 1, 1,2-Tétrafluoroéthane ^b	CH_2FCF_3	374,21	40,59	0,327
1,1-Difluoroéthane	$C_2H_4F_2$	386,70	45,00	0,256
1, 1,1-Trifluoroéthane	CH_3CF_3	346,30	37,60	0,251
Trans-1,3,3,3-Tétrafluoropropène ^c	$C_3H_2F_4$	382,52	36,36	0,313
2, 3, 3,3-Tétrafluoroprop-1-ène ^c	$C_3H_2F_4$	367,85	33,82	0,276

Tableau 3.1. Liste des 23 composés purs étudiés et leurs propriétés

a: réf [85], b: réf [86], c: réf [87], Autres: réf [84]

N°	Description de mélange	Formule chimique	k_{12}
1	Propane (1) + n-Octane (2)	$C_3H_8(1) + C_8H_{18}(2)$	0.023
2	Méthane (1) + Ethane (2)	$CH_4(1) + C_2H_6(2)$	0.027
3	Ethane (1) + Propane (2)	$C_2H_6(1) + C_3H_8(2)$	0.0045
4	n-Pentane (1) + n-Hexane (2)	$C_5H_{12}(1) + C_6H_{14}(2)$	0.00075
5	n-Hexane (1) + n-Heptane (2)	$C_6H_{14}(1) + C_7H_{16}(2)$	0.0005
6	Ethane (1) + n-Butane (2)	$C_2H_6(1) + C_4H_{10}(2)$	0.013
7	Propane (1) + n-Butane (2)	$C_3H_8(1) + C_4H_{10}(2)$	0.0024
8	n-Butane (1) + n-Heptane (2)	$C_4H_{10}(1) + C_7H_{16}(2)$	0.0071
9	n-Hexane (1) + n-Octane (2)	$C_6H_{14}(1) + C_8H_{18}(2)$	0.0016
10	n-Heptane (1) + n-Décane (2)	$C_7H_{16}(1) + C_{10}H_{22}(2)$	0.0018
11	n-Octane (1) + n-Nonane (2)	$C_8H_{18}(1) + C_9H_{20}(2)$	0.00023
12	Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)	$C_6H_{12}(1) + C_6H_{14}(2)$	0.001
13	Cyclohexane(1) + n-Heptane(2)	$C_6H_{12}(1) + C_7H_{16}(2)$	≈ 0
14	Dioxyde de carbone (1) + R1234yf (2)	$CO_2(1) + C_3H_2F_4(2)$	0.0045
15	Dioxyde de carbone (1) + R1234ze(E) (2)	$CO_2(1) + C_3H_2F_4(E)(2)$	0.0065
16	Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)	$CO_2(1) + C_{10}H_{22}(2)$	0.059
17	n-Butane(1) + Dioxyde de carbone (2)	$C_4H_{10}(1) + CO_2(2)$	0.013
18	Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol(2)	$CO_2(1) + C_6H_{14}O(2)$	0.057
19	Propanol (1) + cyclohexane (2)	$C_3H_8O(1) + C_6H_{12}(2)$	0.001
20	n-Butane (1) + Ethanol (2)	$C_4H_{10}(1) + C_2H_6O(2)$	0.0045
21	Ethanol (1) + n-Pentane (2)	$C_2H_6O(1) + C_5H_{12}(2)$	0.001
22	Ethanol (1) + n-Hexane (2)	$C_2H_6O(1) + C_6H_{14}(2)$	≈ 0
23	Hexafluoroéthane(1)+1, 1,1-Trifluoroéthane (2)	$C_2F_6(1) + CH_3CF_3(2)$	0.0074
24	Hexafluoroéthane(1)+n-Butane (2)	$C_2F_6(1) + C_4H_{10}(2)$	0.0034

Tableau 3.2. Systèmes binaires testés et leurs Interactions binaires (k_{ij})

3.2. Exposition de l'étude

Nous allons considérer trois familles des systèmes, on prend dans ce chapitre un mélange pour chaque famille. Puis, on va déterminer la position des points critiques (x_c : fraction molaire, P_c : pression en bar, T_c : Température en K) et les comparer avec les données expérimentales tirées des littératures (Annexe A).

On a utilisé deux formes de présentation des résultats : des tableaux qui donnent, pour chaque système étudié, les valeurs des propriétés critiques et des écarts relatifs calculés, et des figures présentent trois illustrations graphiques des lignes critiques suivant les projections principales.

On cite cinq types d'approches pour le calcul :

- A partir des données expérimentales(ELV): utilisant la méthode de volatilité relative
- A partir des données expérimentales(ELV): par la méthode des lois d'échelles
- A partir des données expérimentales(PCE): utilisant les corrélations de van POOLEN
- A partir d'un modèle thermodynamique: qui est constitué d'une équation d'état (VDW, RKS ou PR) associée à la règle de mélange classique de van der WAALS. (Méthode de HEIDEMANN KHALIL)
- A partir d'un modèle mathématique : solution analytique d'une équation d'état cubique (PVT) généralisée par la méthode de CARDAN.

Pour optimiser les paramètres, nous utiliserons des fonctions objectives telles que :

La fonction objective utilisée dans le modèle mathématique (solution analytique (PVT)) est en fonction des températures et des pressions, elle est définie par :

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left(\sum \left(\frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 + \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

Pour l'équation de van der WAALS, la fonction objective est en fonction des températures, elle est définie par:

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left(\sum \left(\frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 \right) \quad (3.2)$$

Pour les deux équations RKS et PR, la fonction objective est en fonction de la pression, elle est sous la forme:

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left(\sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \right) \quad (3.3)$$

Puis on calcule les erreurs (écarts) relatives des valeurs expérimentales à ceux des valeurs calculées et les moyennes absolues de ces erreurs par les relations suivantes :

L'écart moyen absolu en variable U entre l'expérimentale et le calculé est défini par la formule :

$$\Delta U = \frac{1}{N} \sum |U_{exp} - U_{cal}| \quad (3.4)$$

Et l'écart relatif absolu est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta U\% = \frac{1}{N} \sum \left| \left(\frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right) \right| \quad (3.5)$$

Où N est le nombre des points totaux et U soit x , T ou P .

On notera que $\Delta U \%$ est sans dimension.

3.3. Systèmes binaires contenant les hydrocarbures :

En premier lieu on considère les systèmes binaires n-alcane + n-alcane. Il s'agit de composés chimiques dont la molécule ne contient que du carbone et de l'hydrogène. Ces fluides sont nettement moins coûteux que les HFC. Ils présentent un potentiel de réchauffement planétaire (GWP) inférieur à 20 et un potentiel d'appauvrissement de l'ozone (ODP) nul [88]. Ils sont non toxiques, pratiquement inodores et répondent à de ces spécifications requises pour les frigorigènes. Cependant, ils sont très inflammables, et leur utilisation est limitée aux petites puissances, par exemple le froid domestique et dans les équipements hermétiques scellés [89].

Les équations de vdW, SRK et PR sont utilisés avec la règle de mélange classique et avec les paramètres d'interactions binaires K_{ij} compris entre 0,00023 (mélange : n-Octane + n-Nonane) et 0,013 (Ethane + n-Butane). Les résultats obtenus pour ces systèmes (mélanges N° 1 à 13) sont rapportés dans les Tableaux 4.1 à 4.13 et implantés sur les Figures 4.1 à 4.13 du chapitre 4, On constate que les propriétés critiques pour ces mélanges binaires d'alcane sont bien prédites et particulièrement la température critique. On remarque aussi que l'équation de PR donne des bonnes précisions par rapport aux autres équations. Ces mélanges ont un comportement de type I dans la classification de van KONYNENBURG et SCOTT.

3.3.1. Tableaux des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)

3.3.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative

On a utilisé cette méthode pour les systèmes binaires d'hydrocarbures à des différentes isothermes afin de déterminer le point critique à partir des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur (ELV). En tenant compte l'algorithme de la méthode (Figure 2.2), les valeurs des points critiques en composition et pression (x_c , P_c) calculées pour le système Propane (1) + n-Octane (2) pour les six isothermes sont tablés dans le tableau ci-dessous :

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
546,1	0,210	34,6
531,0	0,332	39,9
495,3	0,570	52,6
471,2	0,711	57,8
428,4	0,860	58,7
393,5	0,956	47,6
ER %	0,640	1,907

Tableau 3.3. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la méthode de la volatilité relative

La figure 3.1 présente la variation de la volatilité relative du mélange Propane (1) + n-Octane (2) en fonction de la fraction molaire, On voit que les courbes tendent vers les fractions molaires des points critiques quand les α_{12} tendent vers l'unité.

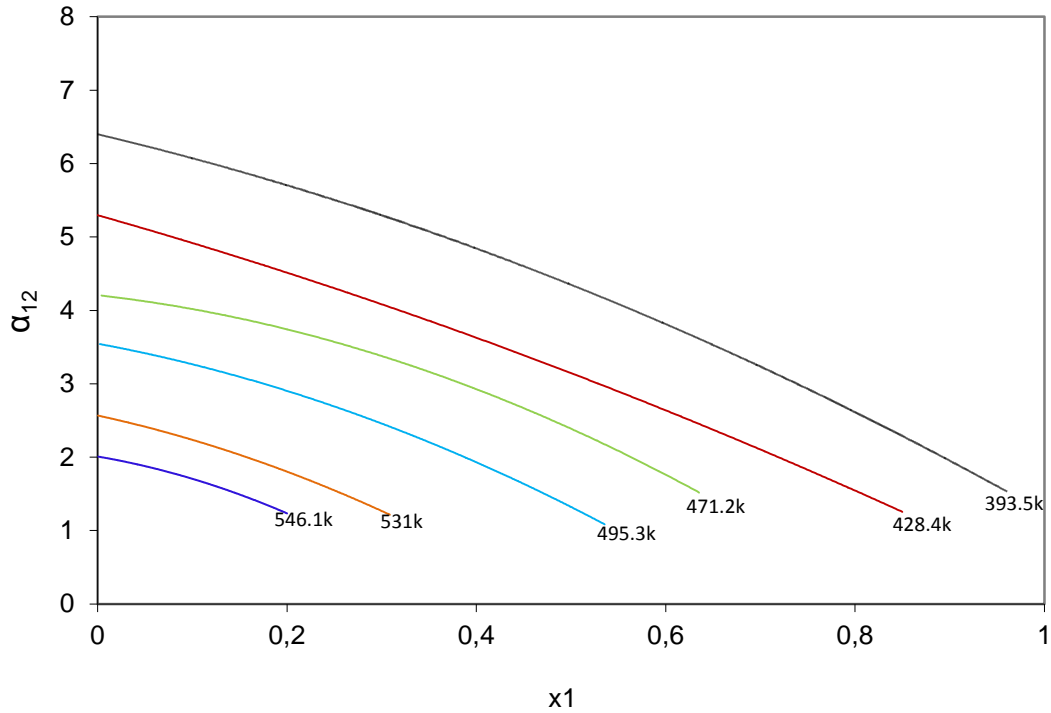


Figure 3.1. Volatilité relative (α_{12}) du mélange Propane (1) + n-Octane (2) en fonction de la fraction molaire x_1 ; — : T=546,1 K ; — : T=531 K ; — : T=495,3K; — : T=471,2 K; — : T=428,4 K ; — : T=393,5 K

3.3.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles

Cette méthode repose aussi sur les données expérimentales permettant l'obtention d'informations sur le lieu du point critique des mélanges binaires. Dans cette partie nous passerons à l'étude des mélanges par la méthode de loi d'échelles. Suivant l'algorithme de la méthode (Figure 2.5) et à l'aide d'un programme en FORTRAN 77, la résolution de système d'équations formé par les deux équations (2.23) et (2.24) avec contrainte, nous permet de déterminer la position des points critiques pour chaque système. Les résultats obtenus aux différentes températures pour le binaire Propane (1) + n-Octane (2) sont classés dans le Tableau 3.4. Cependant, nous ne constatons que les résultats des calculs plus proches aux valeurs expérimentales.

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
546,1	0,213	35,3
531,0	0,335	41,1
495,3	0,575	53,2
471,2	0,719	58,2
428,4	0,865	59,3
393,5	0,960	48,8
ER %	0,241	0,217

Tableau 3.4. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la méthode de loi d'échelles

3.3.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN

Avec trois points expérimentaux et les coordonnées critiques du constituant de mélange le système d'équations (2.18) /ou (2.19) simple à résoudre mathématiquement, et on calcule T_c et P_c pour différentes fractions molaires. En général les résultats de calcul sont très proches et du même ordre de grandeur que celle des valeurs expérimentales pour ce système. Le tableau (3.5) rassemble les résultats calculés par cette méthode.

x	T_c [K]	P_c [bar]
0,00	568,77	24,12
0,05	565,25	26,32
0,10	561,53	29,09
0,15	557,41	31,98
0,20	553,08	33,75
0,25	548,26	35,30

0,30	543,01	38,50
0,35	537,20	41,54
0,40	530,91	43,87
0,45	523,93	46,82
0,50	516,00	49,53
0,55	507,69	52,47
0,60	498,21	54,01
0,65	487,55	57,60
0,70	475,70	58,54
0,75	462,41	59,44
0,80	447,67	60,99
0,85	431,21	58,33
0,9	413,24	55,88
0,95	393,37	50,08
1,00	369,69	42,61
ER %	0,34	1,30

Tableau 3.5. Points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) par la corrélation de van POOLEN

3.3.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques

De plus, nous représentons le lieu des points critiques calculés par les modèles thermodynamiques avec la ligne critique de van POOLEN pour les systèmes étudiés. Le tableau 3.6 représente les résultats de calcul des points critiques par les trois modèles thermodynamiques (vdW, RKS et PR) utilisant la méthode de HEIDEMANN –KHALIL pour le système Propane (1) + n-Octane (2), d'autres systèmes voire annexe D.

x	vdW		RKS		PR	
	T_c [K]	P_c [bar]	T_c [K]	P_c [bar]	T_c [K]	P_c [bar]
0,00	568,79	24,90	568,79	24,90	568,78	24,90
0,05	563,07	26,24	565,49	26,89	565,29	26,91
0,10	557,04	27,59	561,93	28,98	561,53	29,02
0,15	550,66	28,98	558,07	31,18	557,47	31,23
0,20	543,93	30,38	553,88	33,48	553,05	33,55
0,25	536,80	31,79	549,31	35,89	548,25	35,97
0,30	529,25	33,21	544,30	38,42	543,01	38,50
0,35	521,26	34,62	538,80	41,05	537,27	41,12
0,40	512,78	36,02	532,74	43,76	530,96	43,83
0,45	503,79	37,37	526,03	46,55	523,99	46,59
0,50	494,26	38,68	518,57	49,36	516,30	49,36
0,55	484,16	39,91	510,25	52,15	507,75	52,09
0,60	473,47	41,03	500,93	54,82	498,23	54,68
0,65	462,16	42,01	490,45	57,25	487,5917	57,00
0,70	450,24	42,82	478,64	59,23	475,70	58,85
0,75	437,72	43,41	465,34	60,51	462,42	59,98
0,80	424,65	43,75	450,37	60,70	447,62	60,04
0,85	411,09	43,82	433,64	59,39	431,25	58,66
0,90	397,22	43,59	415,08	56,15	413,26	55,46
0,95	383,29	43,11	394,45	50,65	393,37	50,18
1,00	369,80	42,49	369,77	42,48	369,77	42,48

Tableau 3.6. Calcul des points critiques à partir du modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propane (1) + n-Octane (2)

Suivant les données expérimentales disponibles dans la littérature, et afin de comparer les modèles on faisant les calculs à ces données, et on réalise le tableau 3.7 :

x	Température critique [K]				Pression critique [bar]			
	EXP	vdW	PR	SRK	EXP	vdW	PR	SRK
0,214	547,95	541,99	551,71	552,65	35,44	30,77	34,21	34,19
0,331	535,25	524,37	539,59	540,96	41,48	34,08	40,11	40,14
0,573	499,25	479,34	503,49	506,11	53,64	40,43	53,30	53,41
0,718	471,15	445,83	471,09	474,06	58,59	43,05	59,36	59,71
0,775	455,75	431,28	455,21	458,10	59,600	43,61	60,17	60,70
0,864	427,85	407,27	426,44	428,66	57,86	43,78	57,96	58,84
0,959	389,95	380,84	389,58	390,47	49,29	43,00	49,01	49,46

Tableau 3.7. Résultats expérimentaux [19] et calculés par les modèles thermodynamiques pour le Propane (1) + n-Octane (2)

A titre de comparaison entre les modèles thermodynamiques utilisés dans cette étude, et afin de déterminer le meilleur modèle thermodynamique, on calcule les écarts relatifs pour chaque modèle dans le tableau ci-dessous. On remarque que le modèle de PR est le meilleur.

x	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
	ΔT_c (%)	ΔT_c (%)	ΔT_c (%)	ΔP_c (%)	ΔP_c (%)	ΔP_c (%)
0,214	1,088	0,695	0,858	13,166	3,465	3,657
0,331	2,033	0,798	1,068	17,823	3,296	3,486
0,573	3,988	0,855	1,375	24,618	0,626	-0,455
0,718	5,374	0,008	0,618	26,511	1,313	2,046
0,775	5,370	0,111	0,516	26,820	0,958	1,956
0,864	4,811	0,337	0,190	24,333	0,180	1,464
0,959	2,336	0,102	0,135	12,753	0,568	0,262
ER %	3,57	0,25	0,68	20,86	0,78	0,26

Tableau 3.8. Ecart relatif des résultats obtenus à partir des modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propane (1) + n-Octane (2)

3.3.1.5. Calcul des points critiques par la solution analytique (PVT)

Dans cette partie, on utilise le modèle mathématique utilisant la méthode de CARDAN pour résoudre l'équation d'état cubique généralisé analytiquement (Annexe B). Le tableau 3.9 présente les résultats obtenus par cette méthode.

Mélange	x	T_c (cal) [K]	P_c (cal) [bar]
Propane(1) C_3H_8 + Octane(2) $n-C_8H_{18}$	0,214	551,76	34,14
	0,331	539,52	40,03
	0,573	503,52	53,39
	0,718	471,11	59,79
	0,775	455,24	60,76
	0,864	426,41	58,71
	0,959	389,55	49,42
ER %	/	0,198	0,211

Tableau 3.9. Points critiques par la résolution analytique de l'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système Propane(1) + n-Octane(2)

Le tableau 3.10 rassemble les écarts relatifs de ce mélange binaire : Propane +n- Octane suivant les différentes méthodes de calcul.

Δx %		ΔT %			ΔP %				
Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)	Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)
0,64	0,24	0,34	0,19	0,25	1,90	0,22	1,30	0,21	0,79

Tableau 3.10. Ecart relatifs pour le système Propane (1) + n- Octane (2)

D'après ces valeurs et ces écarts, on remarque que les résultats sont du même ordre de grandeur que celle des valeurs expérimentales. Il est remarquable que les modèles prédisent correctement les points critiques des différents systèmes de ce premier type de mélanges binaires.

3.3.2. Illustration graphique des résultats : Propane (1) + n-Octane (2)

Les figures 3.2 à 3.4 présentent le lieu des points critiques pour le système Propane (1) + n-Octane (2) dans les différents plans. Le lieu des points critiques représenté sur ces figures illustre le fait que les modèles donnent des résultats avec une bonne précision.

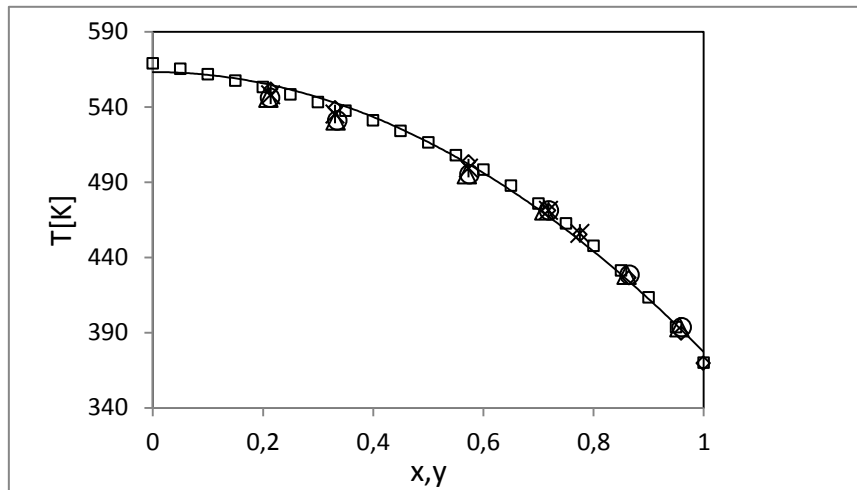


Figure 3.2. Ligne critique de système Propane (1) + n-Octane (2) dans le plan (T, x): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○ : méthode de loi d'échelles ; — : corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [19]

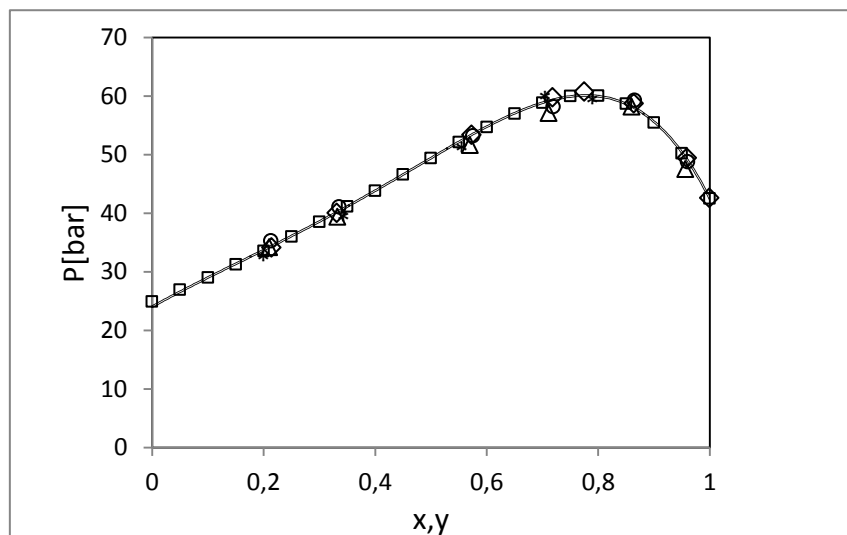


Figure 3.3 : Ligne critique de système Propane (1) + n-Octane (2) dans le plan (P, x): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○ : méthode de loi d'échelles ; — : corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [19]

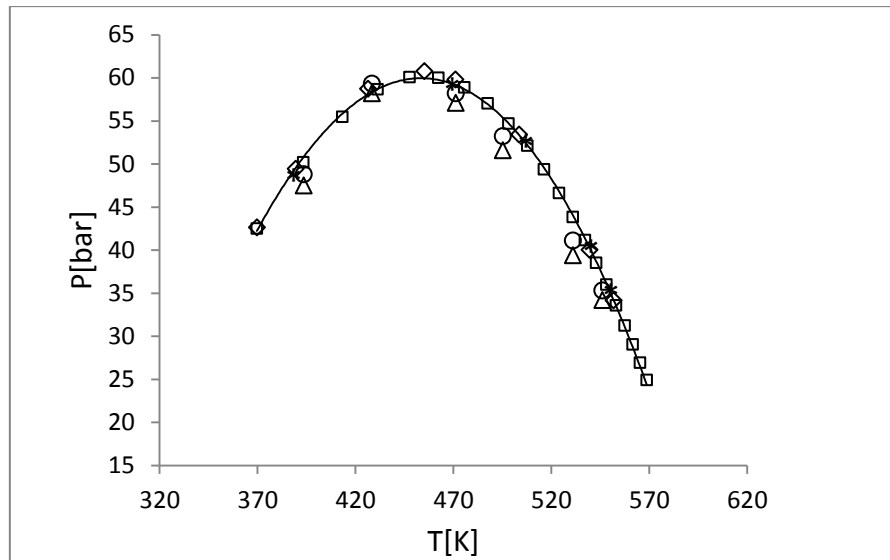


Figure 3.4. Ligne critique de système Propane (1) + n- Octane (2) dans le plan (P, T): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○ : méthode de loi d'échelles ; — : corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux réf [19]

D'après ces figures, les points critiques sont très proches, les lignes critiques sont presque confondues dans tous les plans. Les résultats, les allures et les écarts obtenus par ces méthodes aux différents systèmes binaires de cette famille d'hydrocarbures seront présentés ultérieurement dans le chapitre suivant.

3.4. Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone

En deuxième lieu on considère les systèmes binaires qui contiennent le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone (CO_2), dont le code ASHRAE est R744 a été utilisé comme réfrigérant avant la découverte des CFC. Le GWP du CO_2 est de 1, il n'est pas appauvrissant la couche d'ozone ($\text{ODP}=0$). Le CO_2 est un gaz sans couleur ni odeur, ininflammable et non toxique, mais il peut être nocif à des concentrations plus élevées. Le CO_2 est utilisé à des pressions nettement plus élevées que d'autres frigorigènes. Comme la température critique du CO_2 est faible ($31\text{ }^\circ\text{C}$), à des températures ambiantes élevées, les systèmes utilisant le CO_2 fonctionneront la plupart du temps dans un cycle transcritique. Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre assez important, parce qu'il transmet de la lumière visible mais absorbe dans l'infrarouge [90].

Ces systèmes binaires (mélange N°14 à 17) présentent un comportement en phase fluide de type I dans la classification de van KONYNENBURG et SCOTT. Les modèles de vdW, RKS et PR sont utilisés avec la règle de mélange classique et avec les paramètres d'interactions binaires K_{ij} compris entre 0,0045 ($\text{CO}_2 + \text{R1234yf}$) et 0,059 ($\text{CO}_2 + \text{n-Décane}$). Pour cette famille, on détaille le binaire: Carbone dioxyde (1) + R1234yf (2). Les

résultats et les projections (P, T), (T, x) et (P, x) des points critiques sont comparés aux données expérimentales. Les résultats obtenus pour ces systèmes sont rapportés au chapitre IV sur les Tableaux 4.14 à 4.17 et les Figures 4.14 à 4.17.

3.4.1. Tableaux des résultats: CO₂(1) + R1234yf (2)

3.4.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative

De la même façon qu'auparavant on utilise cette méthode pour les systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone afin de déterminer le point critique à partir des données expérimentales $PTxy$, les démarches de la méthode de calcul sont implantées dans la figure 2.2 et les résultats pour le mélange Carbone dioxyde (1) + R1234yf (2) sont redressés dans le Tableau 3.11. Les données expérimentales des points critiques (PCE) et d'équilibre liquide-vapeur (ELV) sont tirées de [87] et [91] respectivement.

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
308,20	0,947	70,26
323,18	0,728	63,54
338,24	0,587	63,47
353,25	0,305	46,11
ER %	0,478	2,342

Tableau 3.11. Points critiques pour le système CO₂(1) + R1234yf (2) par la méthode de volatilité relative

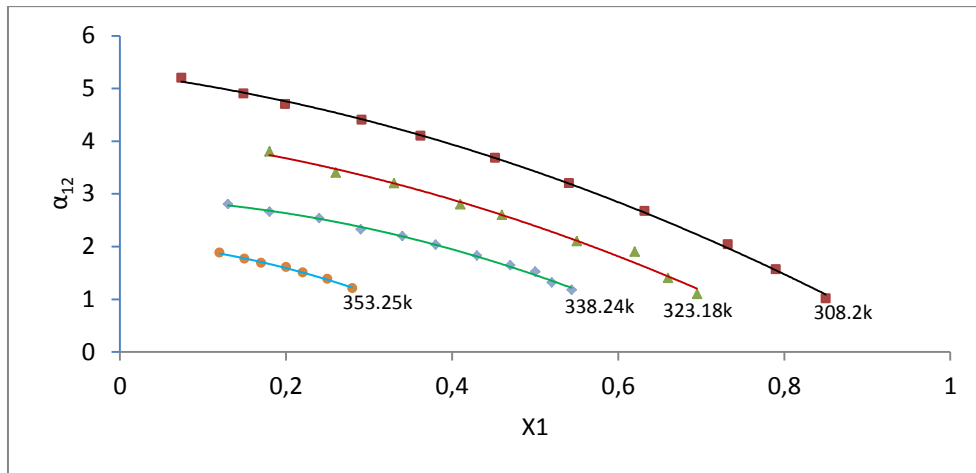


Figure 3.5. Volatilité relative (α_{12}) du mélange $\text{CO}_2(1) + \text{R1234yf}(2)$ en fonction de la fraction molaire x_1 ; — : $T=308,2 \text{ K}$; — : $T=323,18 \text{ K}$; — : $T=338,24 \text{ K}$; — : $T=353,25 \text{ K}$

La figure 3.5 présente la variation de la volatilité relative de $\text{CO}_2(1) + \text{R1234yf}(2)$ en fonction de la fraction molaire, les courbes tendent vers les points critiques quand les α_{12} tendent vers 1.

3.4.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles

L'application de cette méthode permet l'obtention des informations sur le lieu du point critique de ce type des mélanges binaires. La résolution de systèmes d'équations concernant ce modèle, nous permettons la détermination de la position des points critiques. Les résultats obtenus aux différentes températures sont classés dans le Tableau 3.12. Nous constatons que les résultats des calculs sont proches aux valeurs expérimentales [91].

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
308,20	0,949	71,14
323,18	0,729	64,59
338,24	0,589	62,06
353,25	0,308	46,91
ER %	0,150	1,734

Tableau 3.12. Points critiques de $\text{CO}_2(1) + \text{R1234yf}(2)$ par la méthode de loi d'échelles

3.4.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN

Toujours avec trois points expérimentaux et les coordonnées critiques du constituant de mélange, la résolution de systèmes d'équations (2.18) ou (2.19) par la même méthode permet de calculer T_c et P_c pour différentes fractions molaires. Le tableau 3.13 présente les résultats de calcul par cette méthode pour ce type de mélange.

x	T_c [K]	P_c [bar]
0,00	367,8	33,82
0,05	367,7	36,68
0,10	365	39,46
0,15	362,2	42,16
0,20	359,3	44,78
0,25	356,2	47,32
0,30	353,1	49,77
0,35	349,8	52,15
0,40	346,4	54,45
0,45	342,9	56,66
0,50	339,4	58,80
0,55	335,7	60,86
0,60	331,9	62,83
0,65	328,1	64,72
0,70	324,2	66,54
0,75	320,4	68,27
0,80	316,8	69,92
0,85	313,3	71,49
0,90	310,3	72,99
0,95	307,9	74,40
1,00	304,1	73,88
ER %	0,687	2,732

Tableau 3.13. Points critiques de $\text{CO}_2(1) + \text{R1234yf}(2)$ par la corrélation de van POOLEN

3.4.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques

De plus, nous représentons le lieu des points critiques pour ces systèmes du deuxième groupe par les différents modèles thermodynamiques. Le tableau 3.14 suivant représente les résultats de calcul des points critiques par les trois modèles thermodynamiques (vdW, RKS et PR) utilisant la méthode de HEIDEMANN –KHALIL pour le système binaire CO₂(1) + R1234yf (2), d'autres mélanges voire annexe D.

x	vdW		RKS		PR	
	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]
0,00	367,85	33,83	367,85	33,82	367,84	33,82
0,05	365,23	35,29	366,07	35,66	365,95	35,67
0,10	362,52	36,79	364,19	37,56	363,97	37,57
0,15	359,69	38,33	362,21	39,52	361,87	39,53
0,20	356,76	39,89	360,11	41,53	359,66	41,54
0,25	353,73	41,50	357,89	43,60	357,32	43,61
0,30	350,58	43,14	355,53	45,73	354,85	45,71
0,35	347,31	44,81	353,02	47,89	352,23	47,85
0,40	343,93	46,51	350,36	50,11	349,47	50,04
0,45	340,44	48,25	347,54	52,35	346,54	52,24
0,50	336,85	50,02	344,53	54,62	343,45	54,45
0,55	333,16	51,82	341,34	56,89	340,18	56,66
0,60	329,39	53,66	337,94	59,15	336,72	58,84
0,65	325,58	55,54	334,34	61,37	333,08	60,99
0,70	321,74	57,49	330,53	63,53	329,26	63,06
0,75	317,95	59,52	326,50	65,59	325,25	65,06
0,80	314,27	61,67	322,26	67,53	321,09	66,94
0,85	310,82	64,01	317,83	69,32	316,80	68,71
0,90	307,79	66,65	313,26	70,93	312,45	70,37

0,95	305,42	69,80	308,64	72,38	308,15	72,01
1,00	304,13	73,78	304,12	73,78	304,11	73,77

Tableau 3.14. Calcul des points critiques à partir des modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système CO₂ (1) + R1234yf (2)

Afin de comparer les modèles thermodynamiques, on fait les calculs suivant les données expérimentales trouvés dans la littérature [87]:

x_1	Température critique [K]				Pression critique [bar]			
	EXP	vdW	PR	RKS	EXP	vdW	PR	RKS
0,000	368,75	367,85	367,84	367,85	33,83	33,83	33,82	33,81
0,0996	364,98	362,54	363,99	364,22	37,99	36,78	37,56	37,57
0,1996	361,04	356,80	359,68	360,14	41,73	39,88	41,52	41,53
0,3232	355,52	349,08	353,66	354,39	47,66	43,91	46,70	46,71
0,4398	348,99	341,17	347,16	348,14	52,94	47,89	51,78	51,91
0,5625	341,78	332,24	339,34	340,52	59,49	52,27	57,20	57,44
0,6879	334,59	322,68	330,21	331,48	65,25	57,01	62,57	63,03
0,7737	327,28	316,19	323,31	324,52	68,66	60,51	65,96	66,54
0,8531	320,65	310,62	316,54	317,56	71,43	64,16	68,81	69,41

Tableau 3.15. Résultats expérimentaux [87] et calculés par les modèles thermodynamiques pour le système CO₂(1) + R1234yf (2)

Comme précédemment le tableau 3.16 illustre les écarts relatifs pour les modèles thermodynamiques afin d'obtenir le meilleur et le plus précisément possible des comportements thermodynamiques de ces systèmes.

	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
x	$\Delta T_c(\%)$	$\Delta T_c(\%)$	$\Delta T_c(\%)$	$\Delta P_c(\%)$	$\Delta P_c(\%)$	$\Delta P_c(\%)$
0,0000	0,244	0,247	0,244	0,012	0,018	0,018
0,0996	0,668	0,272	0,209	3,180	1,129	1,166
0,1996	1,175	0,376	0,250	4,438	0,503	0,532
0,3232	1,811	0,523	0,318	7,869	2,012	1,960
0,4398	2,240	0,524	0,245	9,534	2,178	1,974
0,5625	2,792	0,714	0,370	12,130	3,841	3,417
0,6879	3,560	1,310	0,929	12,634	4,118	3,433
0,7737	3,389	1,214	0,842	11,869	3,938	3,108
0,8531	3,127	1,281	0,963	10,186	3,673	2,819
0,9496	1,504	0,617	0,460	5,100	2,080	1,562
1,0000	0,023	0,026	0,023	0,033	0,041	0,034
ER %	1,78	0,57	0,73	7,11	1,79	1,88

Tableau 3.16. Ecart relatif des résultats obtenus à partir des modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système CO₂ (1) + R1234yf (2)

On remarque à partir de ce dernier tableau que le modèle de PR donne des bons résultats suivis par le modèle de RKS.

3.4.1.5.. Calcul des points critiques par la solution analytique (PVT)

De la même façon, on utilise la méthode de CARDON pour résoudre l'équation d'état cubique généralisée analytiquement pour calculer les propriétés critiques. Le tableau 3.17 présente les résultats obtenus par cette méthode.

Mélange	x	T _c (cal.) [K]	P _c (cal.) [bar]
CO ₂ (1) + R1234yf (2)	0,0996	364,2	37,54
	0,1996	360,1	41,51
	0,3232	354,4	46,72
	0,4398	348,1	51,89
	0,5625	340,5	57,46
	0,6879	331,5	63,01
	0,7737	324,5	66,53
	0,8531	317,6	69,42
	0,9496	308,7	72,37
ER %	/	0,366	1,786

Tableau 3.17. Points critiques par la résolution analytique d'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système CO₂ (1) + R1234yf (2)

Le tableau 3.18 résume les écarts relatifs de ce mélange binaire :

ΔX %		ΔT %			ΔP %				
Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)	Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)
0,478	0,150	0,687	0,366	0,566	2,342	1,734	2,732	1,786	1,971

Tableau 3.18. Ecart relatifs pour le système CO₂ (1) + R1234yf (2)

D'après ces résultats, on remarque que les résultats sont du même ordre de grandeur que celle des valeurs expérimentales.

3.4.2. Illustration graphique des résultats: CO₂(1) + R1234yf (2)

Les figures 3.6 à 3.8 présentent le lieu des points critiques de CO₂(1) + R1234yf (2) sur les plans (T, x), (P, x) et (P, T) confirment convenablement les résultats précédents.

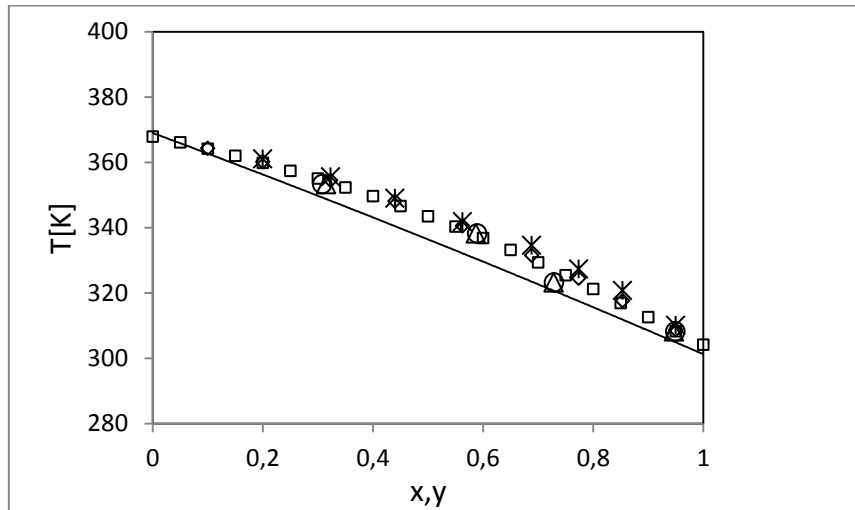


Figure 3.6. Ligne critique pour CO₂ (1) + R1234yf (2) dans le plan (T, x): \diamond : méthode analytique; \square : modèle de PR; Δ : méthode de volatilité relative; \circ : méthode de loi d'échelles; — : corrélation de van POOLEN; \times : points expérimentaux [92]

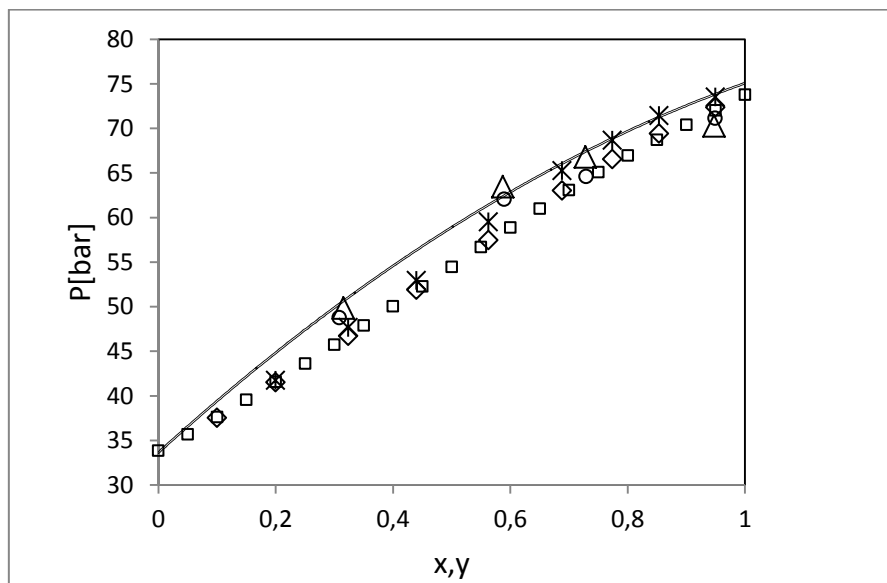


Figure 3.7. Ligne critique pour CO₂ (1) + R1234yf (2) dans le plan (P, x): \diamond : méthode analytique; \square : modèle de PR; Δ : méthode de volatilité relative; \circ : méthode de loi d'échelles; — : corrélation de van POOLEN; \times : points expérimentaux [92]

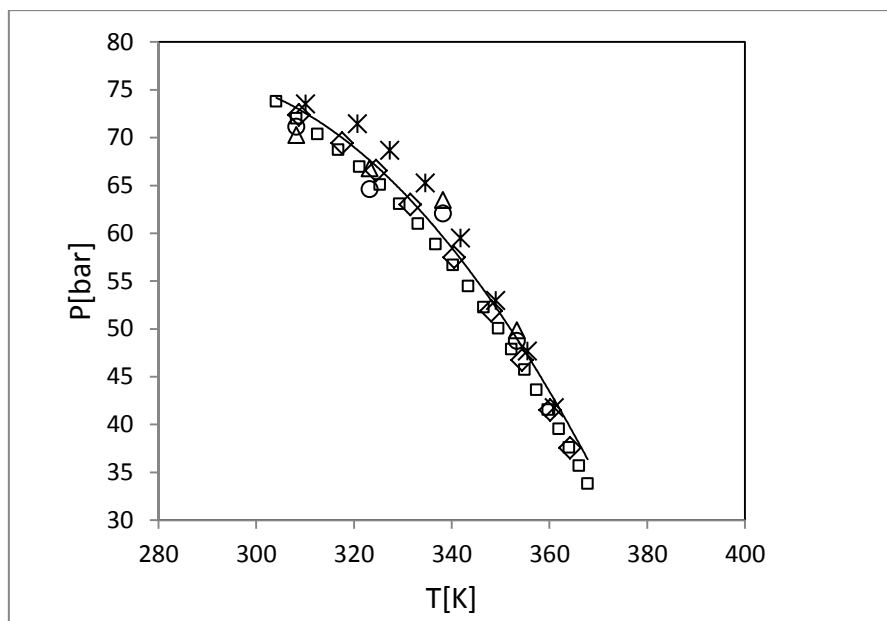


Figure 3.8. Ligne critique pour CO_2 (1) + R1234yf (2) dans le plan (P, T): \diamond : méthode analytique; \square : modèle de PR; \triangle : méthode de volatilité relative; O : méthode de loi d'échelles ; —: corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [92]

Les résultats, les allures et les écarts obtenus par ces méthodes pour tous les systèmes binaires de ce groupe de + CO_2 sont présentés dans le chapitre suivant.

3.5. Systèmes binaires contenant les alcools

Finalement on considère les systèmes binaires qui contiennent les alcools. Un alcool est un composé organique dont l'un des atomes de carbone est lié à un groupe hydroxyle (-OH). L'alcool est une classe de produits chimiques, il en existe donc plusieurs types. Qu'il soit destiné à être consommé comme boisson ou utilisé comme produit industriel. Généralement les alcools ce sont des liquides, incolores, inflammables et toxiques [93].

Il existe un certain nombre de facteurs qui expliquent le comportement de la phase fluide de ces mélanges dans la région critique. Ils comprennent la différence entre des molécules différentes et la force relative de l'interaction. En d'autres termes, le comportement critique des systèmes binaires alcoolés modélisés montre un comportement en phase fluide de type I ou de type II d'après la classification de van KONYNENBURG et SCOTT.

Les modèles de vdW, SRK et PR sont utilisés avec la règle de mélange classique et avec les paramètres d'interactions binaires K_{ij} compris entre 0 (Ethanol + n-Hexane) et 0,057 (CO_2 + Hexanol). Les résultats obtenus pour ces systèmes (mélanges N° 18 à 22) sont comparés aux données expérimentales, et sont donnés dans les Tableaux et sur les figures de

4.18 à 4.22 du chapitre IV. Prenons comme exemple, pour ce groupe, le système Propanol (1) + cyclohexane (2).

3.5.1. Tableaux des résultats : Propanol (1) + cyclohexane (2)

3.5.1.1. Calcul par la méthode de la volatilité relative :

Appliquant le même algorithme de la volatilité relative pour les systèmes binaires contenant les alcools afin de déterminer le point critique à partir des données expérimentales de type ELV ($PTxy$), les résultats pour ce mélange binaire sont tabulés dans le Tableau 3.19.

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
513,2	0,921	43,94
530,2	0,518	43,01
547,2	0,161	38,10
ER (%)	2,211	3,379

Tableau 3.19. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la méthode de volatilité relative

La figure 3.9 présente la variation de la volatilité relative de ce système en fonction de la fraction molaire, pour chaque isotherme les courbes tendent vers les points critiques quand les α_{12} tendent vers l'unité.

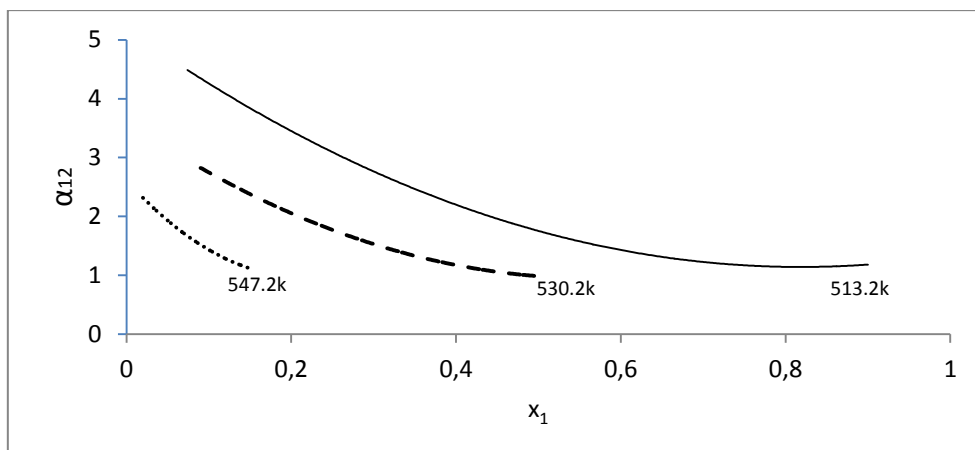


Figure 3.9. Volatilité relative (α_{12}) du mélange Propanol (1) + cyclohexane (2) en fonction de la fraction molaire x_1 : — : T=513,2 K ; ---- : T=530,2 K; ... : T=547,2 K

D'après ces résultats il peut être remarqué que les résultats sont bien représentés et de même ordre que les grandeurs des valeurs expérimentales. Il est remarquable que le modèle est prédise correctement les points critiques des différents systèmes de ce type de mélanges binaires.

3.5.1.2. Points critiques par la méthode de loi d'échelles

L'application de cette méthode permet l'obtention d'informations sur le lieu du point critique de ce type des mélanges binaires. Avec le même programme, la résolution de systèmes d'équations de loi d'échelles, nous permet de déterminer la position des points critiques pour chaque système. Les résultats obtenus aux différentes températures sont tabulés dans le Tableau 3.20. Nous constatons que les résultats des calculs sont un peu proches aux valeurs expérimentales [94].

T [K]	x_c (cal)	P_c (cal) / bar
513,2	0,911	44,12
530,2	0,509	43,78
547,2	0,157	39,43
ER (%)	1,281	2,503

Tableau 3.20. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la méthode de loi d'échelles

3.5.1.3. Points critiques par la corrélation de van POOLEN

Avec les trois points expérimentaux et les coordonnées critiques du constituant de mélange, on résoudra le système d'équations (2.18) et (2.19) pour calculer T_c et P_c aux différentes fractions molaire. Le tableau 3.21 présente les résultats pour ce type de mélange alcoolé.

x	T_c [K]	P_c [bar]
0,001	553,6	40,21
0,05	549,6	40,02
0,10	547,5	40,01
0,15	545,4	41,46
0,20	543,2	41,68
0,25	541,1	41,05
0,30	538,9	42,11
0,35	536,7	42,91
0,40	534,5	43,20
0,45	532,2	43,11
0,50	530,0	44,03
0,55	527,7	44,70
0,60	525,4	45,10
0,65	523,1	45,08
0,70	520,7	45,10
0,75	518,4	46,03
0,80	516	46,36
0,85	513,6	46,67
0,90	511,2	46,99
0,95	508,7	47,30
1,00	508,3	47,60

ER %	0,925	2,228
------	-------	-------

Tableau 3.21. Points critiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2) par la corrélation de van POOLEN

3.5.1.4. Points critiques à partir des modèles thermodynamiques

Le tableau 3.22 suivant représente les résultats de calcul de points critiques par les trois modèles thermodynamiques utilisant la méthode de HEIDEMANN –KHALIL pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2), d'autres binaires voire annexe D.

x	vdW		RKS		PR	
	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]	T _c [K]	P _c [bar]
0,000	553,64	40,75	553,64	40,75	553,62	40,75
0,05	551,57	41,12	551,25	41,25	551,21	41,24
0,10	549,48	41,49	548,86	41,74	548,80	41,72
0,15	547,37	41,86	546,47	42,20	546,39	42,19
0,20	545,24	42,22	544,09	42,65	544,01	42,63
0,25	543,09	42,59	541,71	43,08	541,61	43,06
0,30	540,91	42,95	539,35	43,49	539,24	43,47
0,35	538,71	43,30	536,99	43,89	536,87	43,86
0,40	536,49	43,66	534,65	44,27	534,53	44,24
0,45	534,25	44,01	532,32	44,63	532,19	44,59
0,50	531,98	44,36	530,01	44,97	529,89	44,93
0,55	529,69	44,70	527,72	45,29	527,60	45,26
0,60	527,39	45,04	525,45	45,61	525,33	45,57
0,65	525,07	45,37	523,21	45,90	523,09	45,87
0,70	522,72	45,71	520,99	46,18	520,88	46,15
0,75	520,36	46,03	518,79	46,45	518,70	46,42
0,80	517,98	46,36	516,63	46,70	516,55	46,67

0,85	515,58	46,67	514,50	46,94	514,43	46,92
0,90	513,16	46,98	512,41	47,17	512,35	47,15
0,95	510,74	47,29	510,33	47,39	510,31	47,38
1,00	508,29	47,60	508,29	47,60	508,29	47,60

Tableau 3.22. Calcul des points critiques à partir des modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)

Afin de bien comparer les modèles thermodynamiques (vdW, PR et RKS) en faisant les calculs suivant les données expérimentales trouvées dans la littérature [94], et on réalise le tableau 3.23 :

x	Température critique [K]				Pression critique [bar]			
	EXP	vdW	PR	RKS	EXP	vdW	PR	RKS
0,0828	502,13	508,20	507,48	507,55	60,88	58,78	59,77	59,75
0,2067	490,60	498,56	497,57	497,71	59,59	55,03	57,10	57,07
0,2912	481,11	491,05	490,62	490,79	58,02	52,66	55,21	55,17
0,3941	470,44	482,12	481,92	482,13	55,55	49,98	52,83	52,80
0,4842	460,32	474,98	474,11	474,34	52,74	47,80	50,70	50,68
0,6063	446,55	464,59	463,20	463,44	48,24	45,09	47,74	47,74
0,7112	435,42	454,09	453,52	453,74	44,10	42,97	45,16	45,16
0,8075	428,16	445,26	444,36	444,54	41,13	42,97	42,77	42,78
0,8997	425,19	435,99	435,31	435,42	39,51	40,88	40,46	40,47
0,9104	424,99	435,27	434,24	434,34	39,38	40,61	40,20	40,21
0,9250	424,89	433,64	432,78	432,86	39,11	39,91	39,83	39,84
0,9394	424,86	432,17	431,32	431,40	38,88	39,51	39,47	39,48
0,9646	424,86	429,33	428,76	428,81	38,51	38,91	38,84	38,85
0,9855	425,04	427,05	426,62	426,65	38,21	38,65	38,32	38,32

Tableau 3.23. Résultats expérimentaux [94] et calculés par les modèles thermodynamiques pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)

De même le tableau de comparaison entre ces trois modèles thermodynamique (vdW, PR et RKS) pour ce système est le suivant (Tableau 3.24) :

	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
x	ΔT_c (%)	ΔT_c (%)	ΔT_c (%)	ΔP_c (%)	ΔP_c (%)	ΔP_c (%)
0,1347	1,780	1,615	1,628	3,453	2,754	2,727
0,2593	3,004	2,717	2,737	5,000	3,922	3,875
0,3751	3,638	3,271	3,295	4,830	3,581	3,522
0,4828	3,920	3,514	3,539	3,916	2,643	2,576
0,5834	3,820	3,412	3,436	2,734	1,548	1,481
0,6775	3,466	3,090	3,112	1,751	0,740	0,671
0,7657	2,964	2,649	2,667	0,913	0,125	0,064
0,8485	2,234	2,004	2,018	0,376	0,158	0,205
0,9265	1,129	1,006	1,014	0,023	0,286	0,316
ER %	3,23	2,89	2,92	3,23	2,187	2,18

Tableau 3.24. Ecart relatifs des résultats obtenus à partir des modèles thermodynamiques par la méthode de HEIDEMANN et KHALIL pour le Propanol (1) + Cyclohexane (2)

Puisque le modèle thermodynamique de PENG et ROBINSON (PR) donne des bons résultats, par rapport aux autres modèles, on va le prendre par la suite comme référence pour ces modèles pour la comparaison avec d'autres méthodes.

3.5.1.5. Calcul des points critique par la solution analytique (PVT)

Comme précédemment, en utilise la méthode de CARDAN pour résoudre l'équation d'état cubique généralisé analytiquement pour calculer les propriétés critiques de ce type de mélanges. Le tableau 3.25 présente les résultats obtenus par cette méthode analytique.

Mélange	x	T_c (cal.) [K]	P_c (cal.) [bar]
Propanol (1) + cyclohexane (2)	0,1347	548,4	43,24
	0,2593	536,9	44,9
	0,3751	528,7	46,29
	0,4828	522,7	47,04
	0,5834	518,7	47,19
	0,6775	516,2	47,37
	0,7657	514,7	47,59
	0,8485	514,4	47,84
	0,9265	516,2	47,56
ER (%)	/	1,946	1,451

Tableau 3.25. Points critiques par la résolution analytique d'équation d'état cubique (PVT) généralisée pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)

Le tableau suivant résume les écarts relatifs trouvés par les méthodes de calcul pour ce mélange binaire :

Δx %		ΔT %			ΔP %				
Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)	Volatilité relative	Loi d'échelles	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS de (PR)
2,211	1,281	0,925	1,946	2,895	3,379	2,503	2,228	1,451	2,187

Tableau 3.26. Ecart relatifs pour le système Propanol (1) + cyclohexane (2)

D'après ces résultats, les phénomènes alcooliques peuvent donc entraîner une mauvaise représentation du lieu des points critiques comme nous le constatons dans le suivant.

3.5.2. Illustration graphique des résultats: Propanol (1) + cyclohexane (2)

Les figures 3.10 à 3.12 sur les trois plans (T (P), x) et (P, T) présentent les résultats obtenus par ces méthodes de calcul pour le mélange de ce type de systèmes binaires, et illustre bien les marges entre les résultats calculés et les données expérimentales.

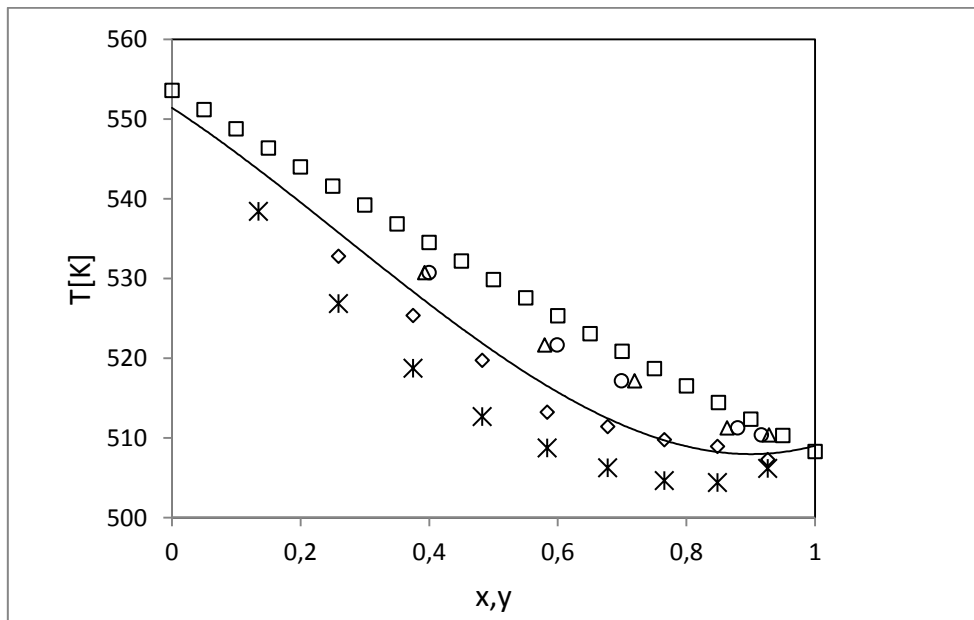


Figure 3.10. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (T, x): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○: méthode de loi d'échelles; —: corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [94]

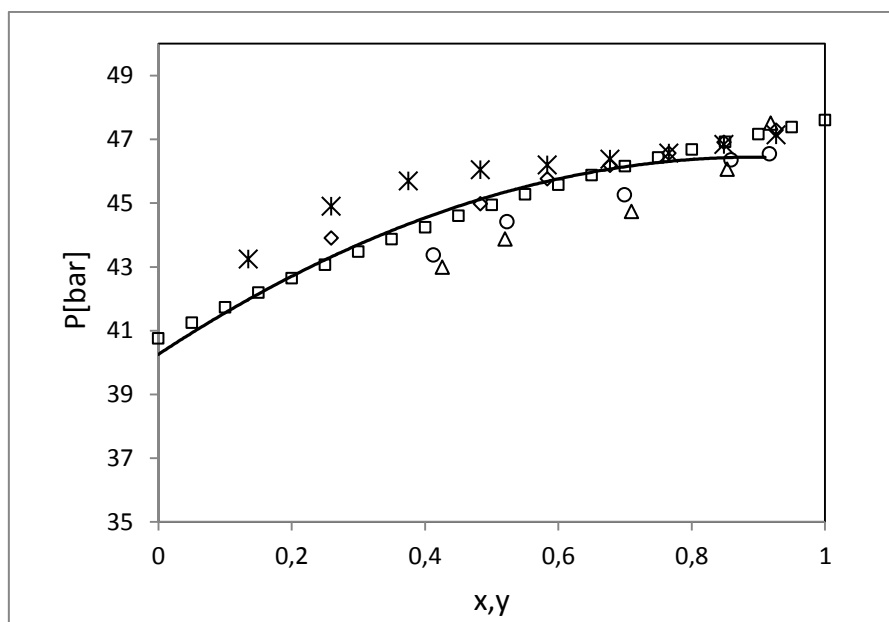


Figure 3.11. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (P, x): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○: méthode de loi d'échelle; —: corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [94]

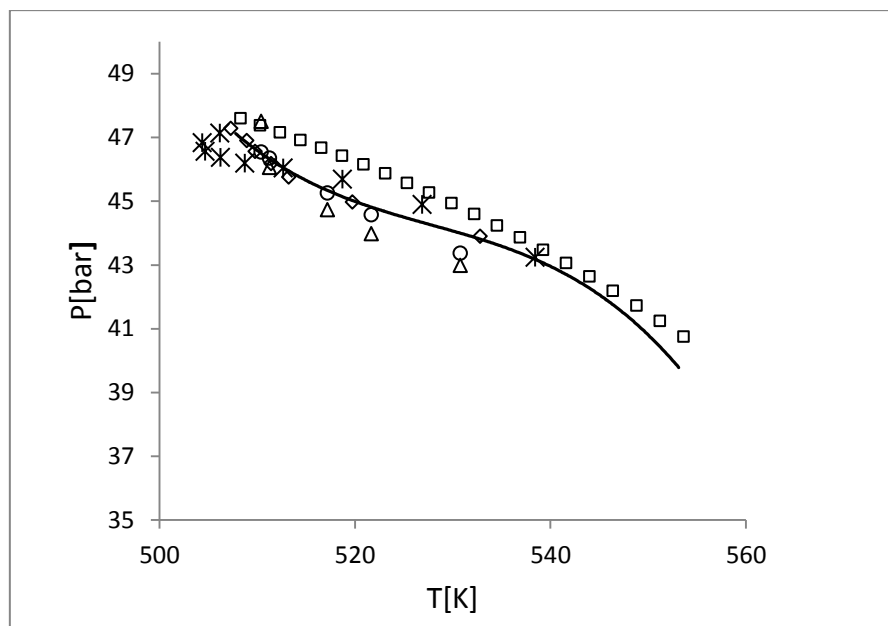


Figure 3.12. Ligne critique pour Propanol (1) + cyclohexane (2) dans le plan (P, T): ◇: méthode analytique; □: modèle de PR; △: méthode de volatilité relative; ○ : méthode de loi d'échelle ; — : corrélation de van POOLEN; x: points expérimentaux [94]

Les résultats, les allures et les écarts obtenus par ces méthodes aux différents systèmes binaires de ce type sont présentés dans le chapitre suivant.

Conclusion

Dans cette partie on a utilisé cinq méthodes pour déterminer les positions des points critiques d'un système binaire pour chaque groupe, les résultats des trois systèmes ont été comparés avec les données expérimentales. Les plages d'écart de toutes les propriétés calculés pour les trois binaires sont comprises entre 0,15% et 3,37%, les lieux des points critiques sont en bon accord avec la littérature, ce qui signifie une précision suffisante de ces modèles pour recouvrir le comportement critique.

CHAPITRE IV
RESULTATS OBTENUS
SUR L'ENSEMBLE DES SYSTEMES ETUDIES
TABLEAUX ET GRAPHS

Introduction

4.1. Tableaux et illustrations graphique des résultats

4.1.1. Résultats pour les systèmes binaires d'hydrocarbures

4.1.2. Résultats pour les systèmes binaires contenant CO₂

4.1.3. Résultats pour les systèmes binaires contenant l'alcool

4.2. Systèmes binaires d'hydrofluorocarbures

4.3. Tableau global de comparaison des résultats pour chaque famille

4.4. Lignes critiques de quelques ensembles des mélanges

Conclusion

Introduction

Nous avons défini trois grandes familles de mélanges pour lesquelles nous détaillons ici les résultats obtenus. La première famille est celle des mélanges de deux alcanes. La deuxième famille correspond aux mélanges binaires d'oxyde de carbone. Enfin La troisième famille correspond aux mélanges binaires alcoolés.

Cette partie présente l'ensemble des résultats (tableaux et graphes) obtenus pour tous les systèmes au cours de cette étude. Les tableaux donnent, pour chaque système étudié, toutes les valeurs des propriétés critiques calculées par les modèles et les méthodes proposées ainsi que les écarts relatifs absolus calculés par l'équation (3.5). L'ensemble de tous les graphes est donné ensuite, dans les trois projections fondamentales (T, x), (P, x) et (P, T) pour bien présenter la ligne critique des mélanges.

Dans le cadre de plus élargir le domaine d'application de ces modèles, et Afin de reproduire le plus précisément possible les comportements thermodynamiques des fluides, les modèles de calcul ont été étendus à d'autres mélanges. On a étudié les systèmes binaires contenant les hydrofluorocarbures(HFC) [95] :

- Hexafluoroéthane(R116)(1)+n-Butane (R600) (2): $C_2F_6(1) + C_4H_{10}(2)$
- Propane(1) +1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane(R227ea)(2): $C_3H_8(1) + C_3HF_7(2)$
- Difluorométhane(R32) (1) + Propane(R290) (2): $CH_2F_2(1) + C_3H_8(2)$
- Dioxyde de Carbone(R744) (1) + R227ea(2): $CO_2(1) + C_3HF_7(2)$
- R116(1) + 1,1,1,2-Tétrafluoroéthane(R134a)(2): $C_2F_6(1) + C_2H_2F_4(2)$
- R744(1) + 1,1-Difluoroéthane(R152a)(2): $CO_2(1) + C_2H_4F_2(2)$
- R116(1) + 1,1,1-Trifluoroéthane(R143a)(2): $C_2F_6(1) + C_2H_3F_3(2)$
- R32(1) + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane(2): $CH_2F_2(1) + C_3HF_7(2)$

On donne ici comme exemple les deux mélanges binaires: Hexafluoroéthane(1) + 1, 1,1-Trifluoroéthane(2), et Hexafluoroéthane(1) + n-Butane (2). Les résultats, les figures et les écarts obtenus pour ces deux mélanges par les différentes méthodes de calcul seront présentés dans le paragraphe 4.2.

Pour l'ensemble des graphes, la nomenclature (symbole) des points est la suivante :

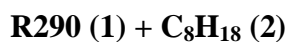
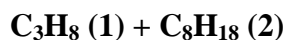
(x) : Points critiques expérimentaux, (\diamond) : Points critiques par la solution analytique de (PVT), (\square) : points critiques par le modèle thermodynamique de PR, (Δ) : points critiques par la méthode de volatilité relative, (\circ) : Points critiques par la méthode de loi d'échelles, (—) : Points critiques par la corrélation de van POOLEN.

Dans la dernière partie de ce chapitre on donne des illustrations graphiques représentant des lignes critiques de quelques ensembles des mélanges calculés par la méthode analytique/ou modèle de PR.

4.1. Tableaux et illustrations graphiques des résultats

Dans un premier temps, nous allons illustrer les résultats obtenus sous forme des tableaux puis nous aborderons dans un second temps la représentation graphique du lieu des points critiques de plusieurs systèmes sélectionnés dans les différents plans. Les tableaux des résultats permettent de faire une comparaison plus détaillée et de donner la précision des valeurs calculées pour les propriétés critiques. Tandis que le tracé des lignes critiques permet de faire une idée plus concrète de la qualité des résultats obtenus. Les systèmes binaires étudiés présentent des diagrammes de type I et II selon la classification de van KONYNENBURG et SCOTT.

4.1.1. Résultats pour les systèmes binaires d'hydrocarbures

N° 1: Propane (1) + n- Octane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	568,77	24,12	568,78	24,90	0,214	551,76	34,14	546,1	0,210	34,6	0,213	35,3
0,05	565,25	26,32	565,29	26,91	0,331	539,52	40,03	531,0	0,332	39,9	0,335	41,1
0,10	561,53	29,09	561,53	29,02	0,573	503,52	53,39	495,3	0,570	52,6	0,575	53,2
0,15	557,41	31,98	557,47	31,23	0,718	471,11	59,79	471,2	0,711	57,8	0,719	58,2
0,20	553,08	33,75	553,05	33,55	0,775	455,24	60,76	428,4	0,860	58,7	0,865	59,3
0,25	548,26	35,30	548,25	35,97	0,864	426,41	58,71	393,5	0,956	47,6	0,960	48,8
0,30	543,01	38,50	543,01	38,50	0,959	389,55	49,42	ER%	0,640	1,907	0,241	0,217
0,35	537,20	41,54	537,27	41,12	0,999	369,69	42,61		ELV à partir de [96]			
0,40	530,91	43,87	530,96	43,83	ER%	0,198	0,211					
0,45	523,93	46,82	523,99	46,59								
0,50	516,00	49,53	516,30	49,36								
0,55	507,69	52,47	507,75	52,09					Points critiques EXP.			
0,60	498,21	54,01	498,23	54,68					x	T_c/K	P_c/bar	
0,65	487,55	57,60	487,59	57,00					0,214	547,95	35,44	
0,70	475,70	58,54	475,70	58,85					0,331	535,25	41,48	
0,75	462,41	59,44	462,42	59,98					0,573	499,25	53,64	
0,80	447,67	60,99	447,62	60,04					0,718	471,15	58,59	
0,85	431,21	58,33	431,25	58,66					0,775	455,75	59,6	
0,90	413,24	55,88	413,26	55,46					0,864	427,85	57,86	
0,95	393,37	50,08	393,37	50,18					0,959	389,95	49,29	
1,00	369,69	42,61	369,77	42,48					PCE à partir de [19]			
ER%	0,34	1,30	0,255	0,786								

PCE/ $T_c P_c$ [19]; ELV/ Pxy [96]

Tableau 4.1. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire

Propane (1) + n- Octane (2)

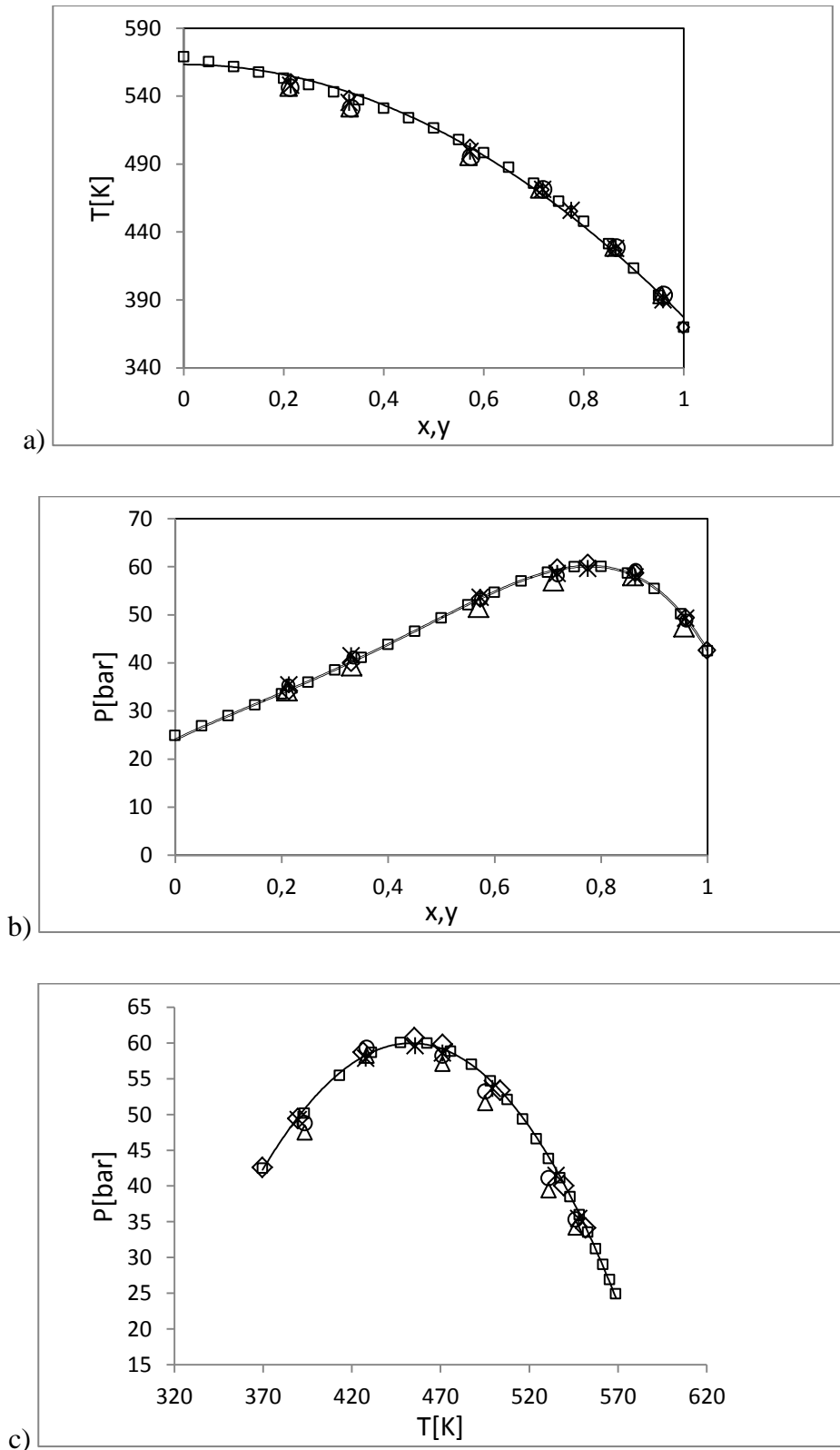
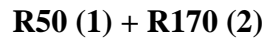
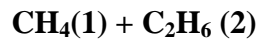


Figure 4.1. Ligne critique de **Propane +n-Octane**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [19]

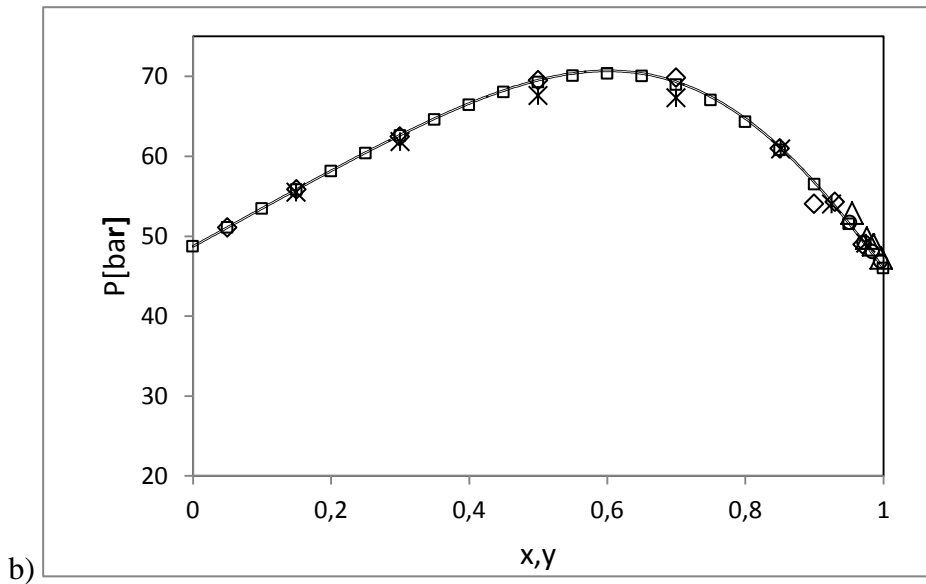
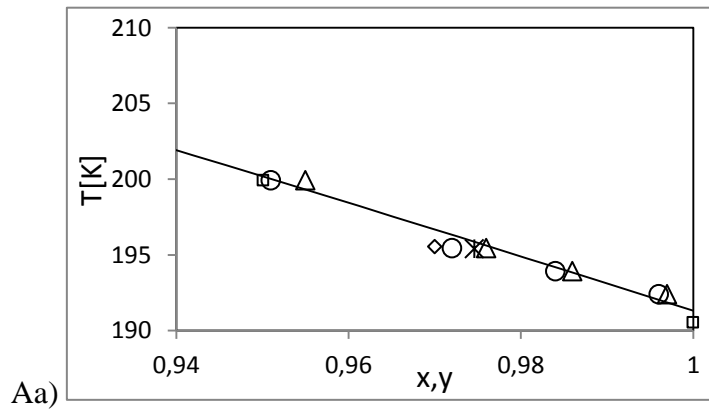
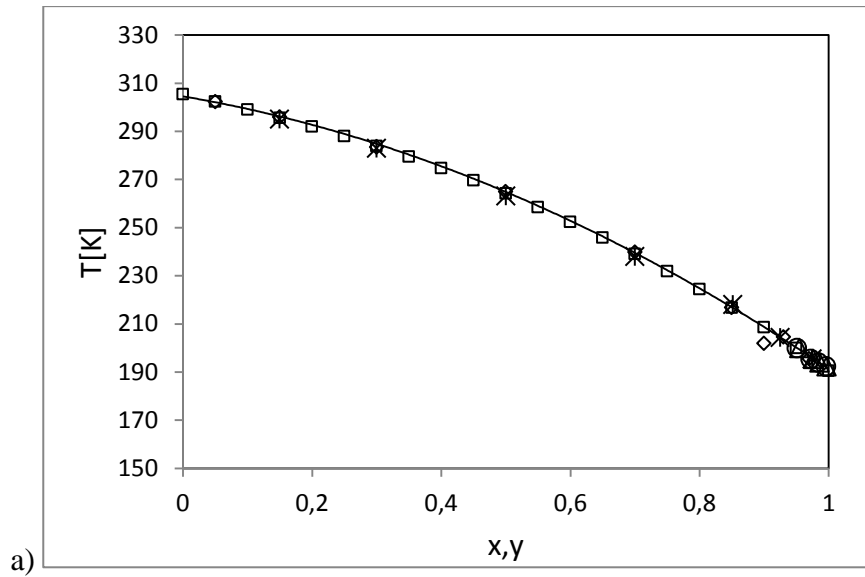
N° 2: Méthane (1) + Ethane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	305,31	48,73	305,31	48,72	0,05	302,29	51,09	192,39	0,997	47,27	0,996	46,86
0,05	302,35	51,10	302,25	51,08	0,15	295,86	55,83	193,92	0,986	48,92	0,984	48,07
0,10	299,19	53,48	299,01	53,45	0,30	283,35	62,47	195,44	0,976	49,78	0,972	49,23
0,15	295,83	55,85	295,56	55,81	0,50	264,95	69,51	199,92	0,955	52,89	0,951	51,73
0,20	292,26	58,19	291,89	58,13	0,70	239,76	69,83	ER%	0,46	2,74	0,28	1,22
0,25	288,44	60,47	287,99	60,39	0,85	216,86	60,98		ELV à partir de [98]			
0,30	284,35	62,67	283,83	62,57	0,93	204,60	54,30					
0,35	279,99	64,73	279,39	64,59	0,97	195,56	48,96					
0,40	275,32	66,60	274,65	66,43	ER%	0,21	1,07					
0,45	270,31	68,22	269,59	68,01								
0,50	264,96	69,51	264,19	69,26					Points critiques EXP.			
0,55	259,23	70,37	258,43	70,07					x	T_c/K	P_c/bar	
0,60	253,12	70,70	252,31	70,36					0,05	302,00	51,15	
0,65	246,62	70,39	245,83	70,01					0,15	295,00	55,50	
0,70	239,75	69,33	238,99	68,93					0,30	282,90	61,80	
0,75	232,52	67,45	231,83	67,035					0,50	263,10	67,60	
0,80	224,97	64,70	224,38	64,31					0,70	238,00	67,30	
0,85	217,10	61,10	216,62	60,76					0,85	218,00	60,90	
0,90	208,88	56,74	208,53	56,48					0,93	204,30	54,00	
0,95	200,12	51,67	199,93	51,52					0,97	195,40	49,10	
1,00	190,54	45,98	190,53	45,98					PCE à partir de [97]			
ER%	0,283	1,210	0,11	0,910								

PCE/ $T_c P_c$ [97]; ELV/ Pxy [98]

Tableau 4.2. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire

Méthane (1) + Ethane (2)



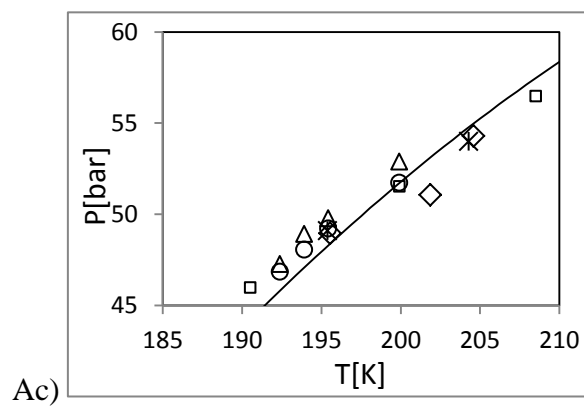
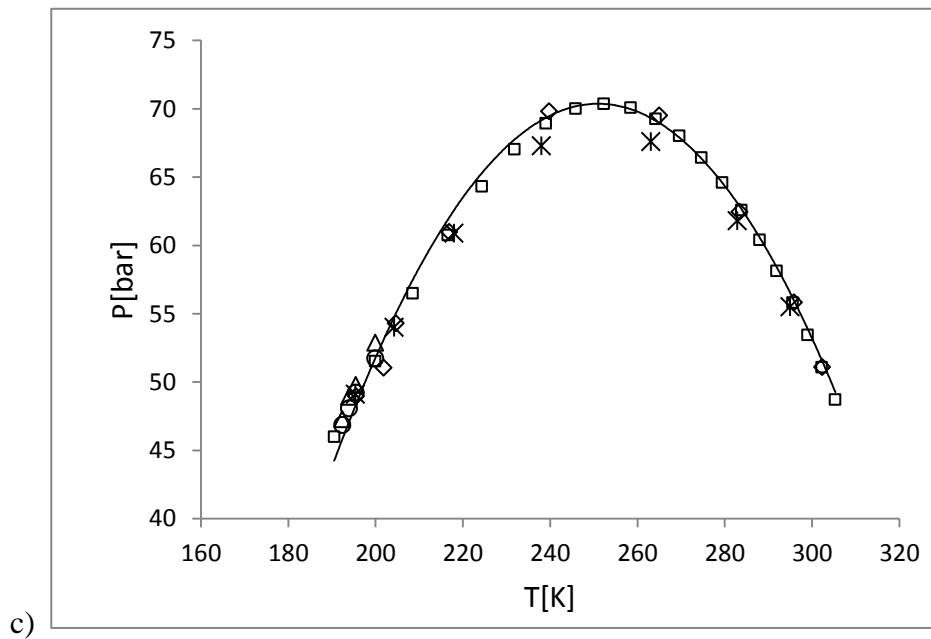
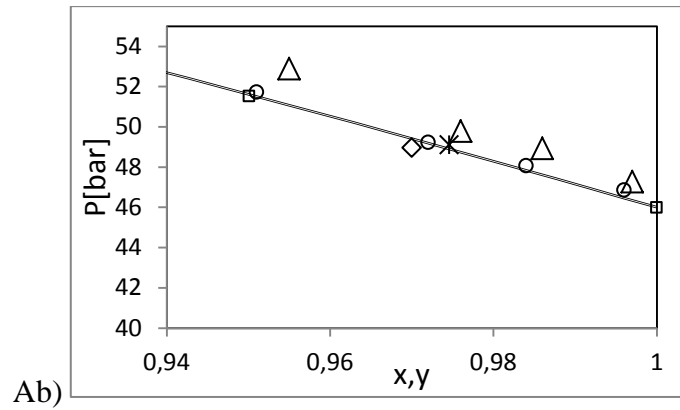
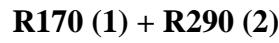
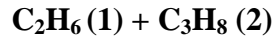


Figure4.2. Ligne critique de **Méthane (1) + Ethane (2)** : a) dans le plan (T, x) ; b) dans le plan (P, x) ; c) dans le plan (P, T) ; Aa), Ab), Ac): Agrandissement des zones; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [97]

N° 3: Ethane (1) + Propane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	369,79	42,50	369,79	42,50	0,1202	364,32	44,52	310,9	0,998	50,53	0,991	49,56
0,05	367,57	43,36	367,52	43,35	0,2398	358,39	46,38	322,0	0,836	51,78	0,801	51,48
0,10	365,27	44,19	365,18	44,18	0,3598	351,90	48,04	333,2	0,654	52,01	0,640	51,34
0,15	362,88	45,00	362,76	44,98	0,4803	344,79	49,41	344,3	0,454	50,99	0,467	50,12
0,20	360,41	45,79	360,25	45,76	0,5807	338,36	50,23	355,4	0,289	49,13	0,311	48,68
0,25	357,85	46,54	357,66	46,50	0,6603	332,91	50,64	366,5	0,0998	46,37	0,122	45,7
0,30	355,20	47,25	354,98	47,21	0,7389	327,19	50,77	ER%	0,091	2,05	0,082	1,87
0,35	352,45	47,92	352,20	47,87	0,8205	320,87	50,59		ELV à partir de [100]			
0,40	349,59	48,54	349,33	48,48	0,8997	314,33	50,06					
0,45	346,63	49,10	346,35	49,03	ER%	0,013	0,07					
0,50	343,56	49,59	343,27	49,52					Points critiques EXP.			
0,55	340,37	50,02	340,07	49,93					x	T_c/K	P_c/bar	
0,60	337,06	50,35	336,76	50,27					0,1202	363,96	44,47	
0,65	333,62	50,60	333,33	50,51					0,2398	358,00	46,47	
0,70	330,05	50,74	329,77	50,65					0,3598	352,45	47,98	
0,75	326,34	50,77	326,08	50,68					0,4803	344,06	49,60	
0,80	322,48	50,67	322,25	50,59					0,5807	337,91	50,30	
0,85	318,47	50,44	318,28	50,36					0,6603	333,05	50,61	
0,90	314,29	50,06	314,15	50,00					0,7389	327,48	50,76	
0,95	309,94	49,51	309,86	49,48					0,8205	321,38	50,65	
1,00	305,39	48,80	305,38	48,79					0,8997	314,10	50,170	
ER%	0,636	3,849	0,033	0,183					PCE à partir de [99]			

PCE/ $T_c P_c$ [99]; ELV/ Pxy [100]

Tableau 4.3. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire

Ethane (1) + Propane (2)

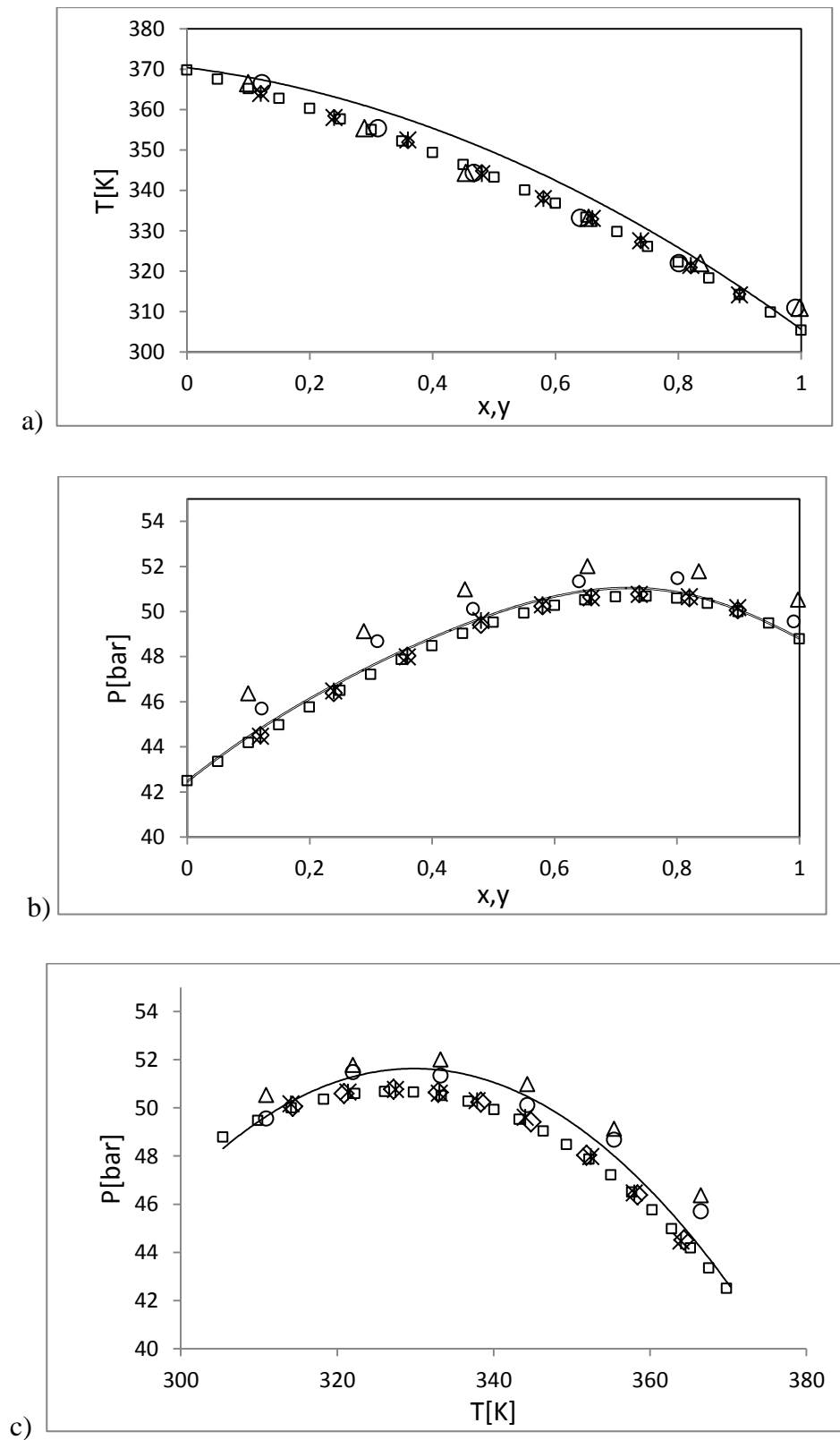
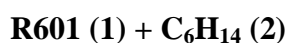
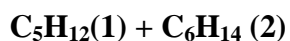


Figure 4.3. Ligne critique de **Ethane (1) + Propane (2)** : a): dans le plan (T, x) ; b): dans le plan (P, x) ; c): dans le plan (P, T) ; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; $(-)$: van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [99]

N° 4: n-Pentane (1) + n-Hexane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	507,59	30,25	507,6	30,25	0,1685	505,4	30,84	473,25	0,925	33,54	0,926	33,69
0,05	505,85	30,45	506,0	30,51	0,3177	500,8	31,54	477,75	0,824	33,17	0,825	33,42
0,10	504,09	30,64	504,4	30,76	0,4444	497,9	31,99	485,65	0,621	32,51	0,624	32,89
0,15	502,32	30,84	502,8	31,01	0,6033	494,9	32,42	491,35	0,467	32,04	0,468	32,51
0,20	500,53	31,03	501,1	31,25	0,7491	491,1	32,80	499,35	0,243	31,19	0,244	31,69
0,25	498,72	31,22	499,5	31,48	0,8632	480,2	33,52	ER%	0,266	1,151	0,022	0,615
0,30	496,90	31,41	497,7	31,71	ER%	0,857	1,730		ELV à partir de [101]			
0,35	495,06	31,59	495,9	31,93								
0,40	493,21	31,77	494,2	32,14								
0,45	491,33	31,95	492,4	32,34								
0,50	489,44	32,13	490,5	32,53								
0,55	487,54	32,30	488,6	32,71								
0,60	485,62	32,47	486,7	32,87					Points critiques EXP.			
0,65	483,68	32,64	484,7	33,03					x	T _c /K	P _c /bar	
0,70	481,73	32,80	482,7	33,17					0,1685	502,37	31,09	
0,75	479,76	32,96	480,6	33,30					0,3177	497,40	31,81	
0,80	477,78	33,12	478,5	33,41					0,4444	492,88	32,30	
0,85	475,78	33,27	476,4	33,51					0,6033	486,91	32,87	
0,90	473,77	33,42	474,2	33,59					0,7491	481,05	33,28	
0,95	471,74	33,56	471,9	33,65					0,8632	476,15	33,52	
1,00	469,69	33,70	469,7	33,70					PCE à partir de [50]			
ER%	0,207	0,778	0,041	0,177								

PCE/T_cP_c[50]; ELV/Pxy[101]Tableau 4.4. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Pentane (1) +n-Hexane (2)

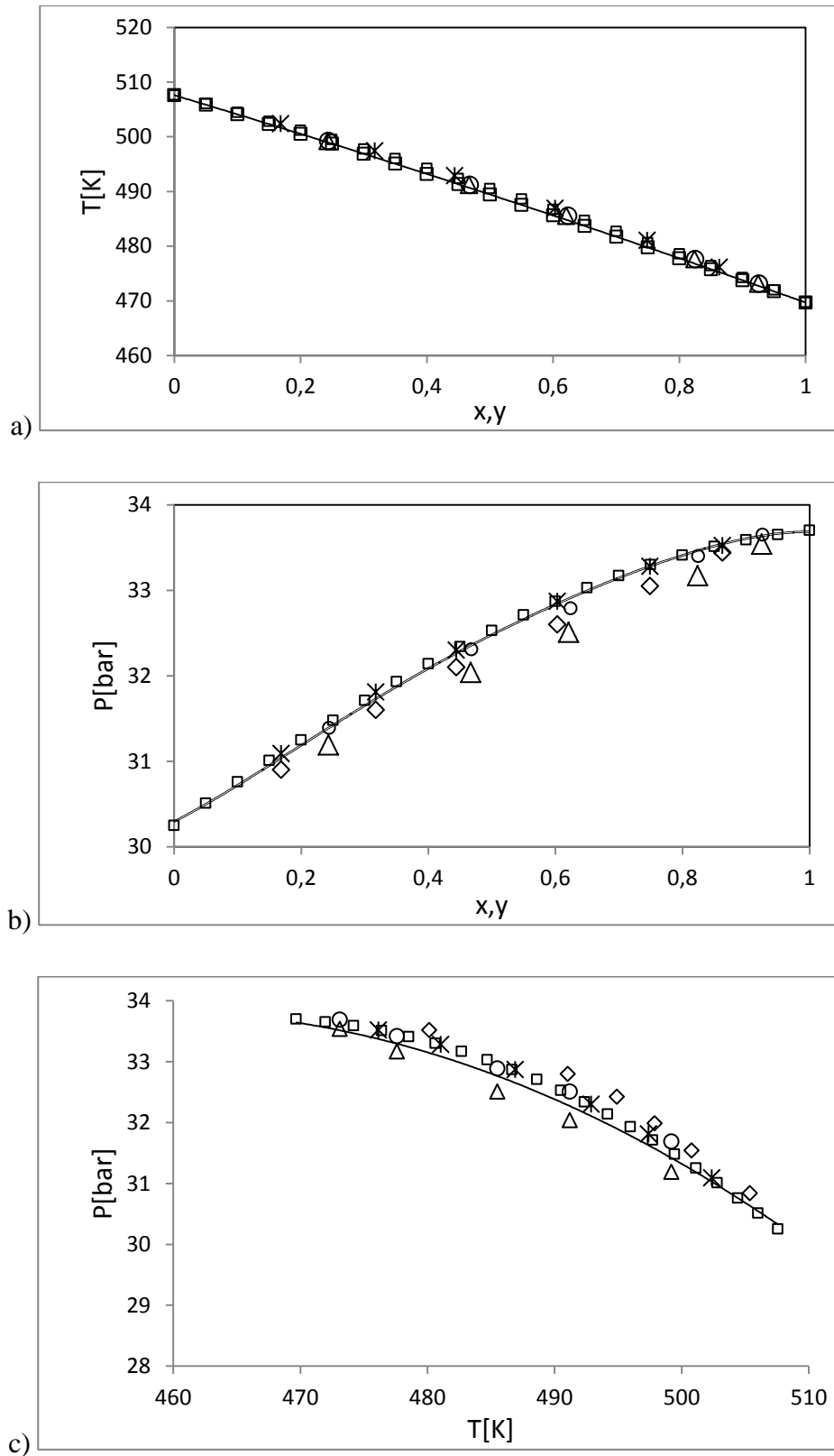
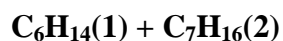


Figure 4.4. Ligne critique de **n-Pentane (1) + n-Hexane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [50]

N° 5: n-Hexane (1) + n-Heptane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	540,3	27,4	540,29	27,4	0,1	537,4	27,60					
0,05	539,77	27,56	538,9	27,6	0,2	534,4	27,91					
0,10	538,23	27,71	537,5	27,79	0,3	531,1	28,23					
0,15	536,68	27,87	536,07	27,98	0,4	527,9	28,56					
0,20	535,11	28,1	534,61	28,16	0,5	525	28,85					
0,25	533,54	28,2	533,13	28,35	0,6	521,8	29,16					
0,30	531,95	28,4	531,63	28,52	0,7	518	29,48					
0,35	530,36	28,5	530,1	28,69	0,8	514,8	29,77					
0,40	528,75	28,8	528,55	28,86	0,9	511,3	30,05					
0,45	527,13	28,9	526,97	29,02	ER%	0,053	0,194					
0,50	525,5	29,1	525,36	29,17					Points critiques EXP.			
0,55	523,85	29,2	523,72	29,31					x	T_c/K	P_c/bar	
0,60	522,2	29,3	522,05	29,45					0,1	537,41	27,96	
0,65	520,54	29,4	520,36	29,58					0,2	534,58	28,31	
0,70	518,86	29,6	518,63	29,71					0,3	531,71	28,66	
0,75	517,18	29,7	516,87	29,82					0,4	528,64	29,03	
0,80	515,48	29,9	515,08	29,93					0,5	525,61	29,37	
0,85	513,77	30	513,26	30,02					0,6	522,15	29,67	
0,90	512,06	30,1	511,4	30,11					0,7	518,62	29,96	
0,95	510,33	30,1	509,51	30,18					0,8	515,02	30,21	
1,00	507,6	30,25	507,6	30,25					0,9	511,43	30,30	
ER%	0,014	0,397	0,015	0,627					PCE à partir de [102]			

PCE/ $T_c P_c$ [102]Tableau 4.5. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Hexane (1) +n-Heptane (2)

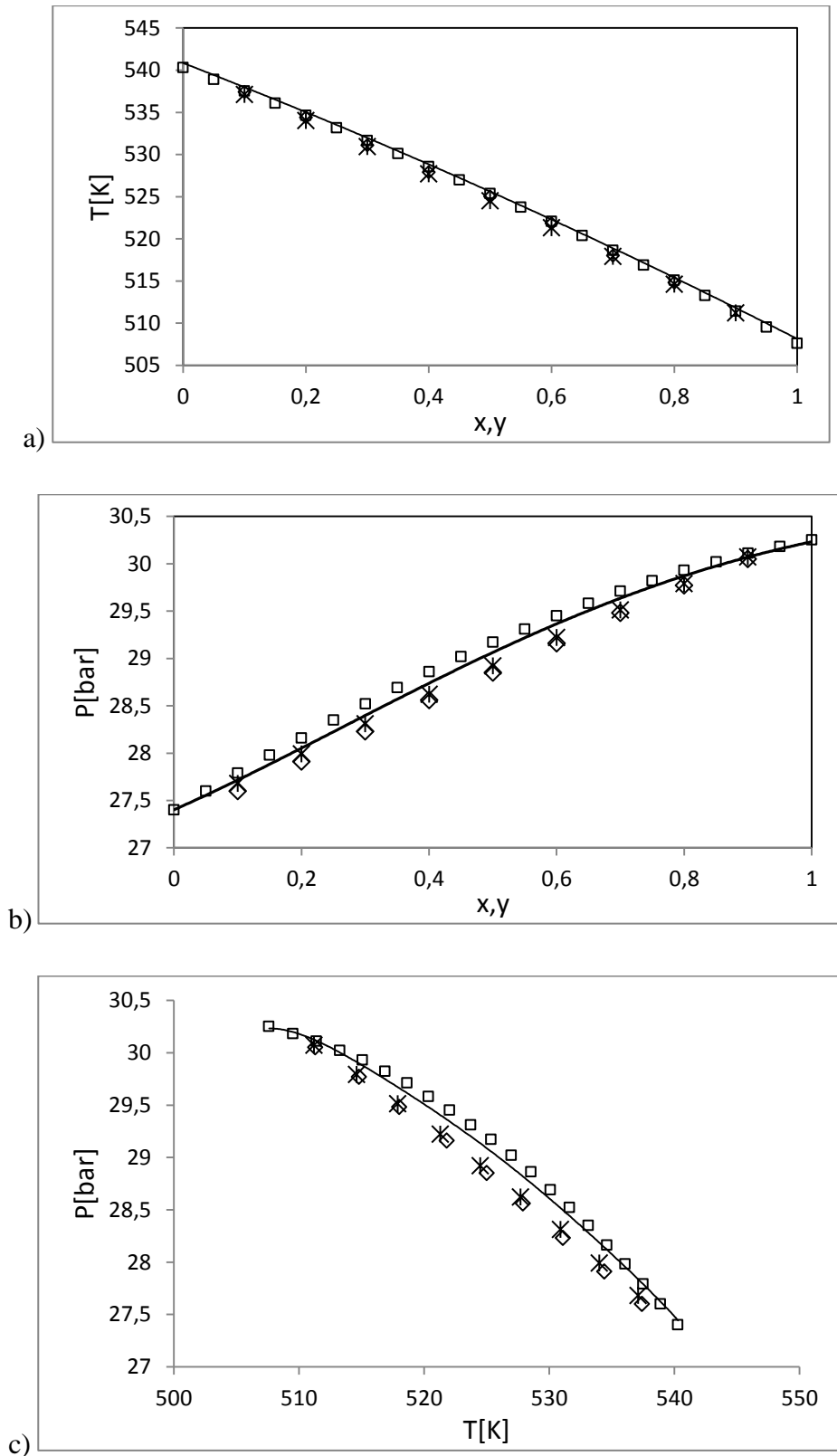
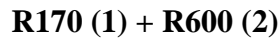
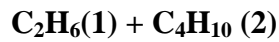


Figure 4.5. Ligne critique de **n-Hexane (1) + n-Heptane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [102]

N° 6: Ethane (1) + n-Butane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	425,19	38,00	425,18	38,00	0,150	414,28	42,36	338,71	0,845	57,98	0,844	57,88
0,05	421,03	40,14	422,02	39,75	0,299	401,83	47,51	366,48	0,665	58,47	0,666	58,38
0,10	416,72	41,26	418,68	41,52	0,440	387,59	51,12	394,26	0,424	52,47	0,423	52,28
0,15	412,23	42,37	415,14	43,30	0,561	374,27	54,89	ER%	1,084	1,043	0,976	1,021
0,20	407,58	43,45	411,39	45,08	0,660	361,44	56,9	ELV à partir de [103]				
0,25	402,74	45,51	407,41	46,85	0,741	348,41	58,34					
0,30	397,72	47,53	403,20	48,59	0,819	335,23	56,38					
0,35	392,50	48,50	398,71	50,28	0,910	320,54	54,89					
0,40	387,08	49,59	393,95	51,89	ER%	0,888	0,950					
0,45	381,45	51,28	388,87	53,41								
0,50	375,61	52,25	383,47	54,79				Points critiques EXP.				
0,55	369,55	53,76	377,72	55,99				x	T_c/K	P_c/bar		
0,60	363,27	54,35	371,59	56,96				0,150	415,720	42,850		
0,65	356,77	55,12	365,05	57,65				0,299	403,820	48,100		
0,70	350,04	55,17	358,10	57,99				0,440	390,670	52,660		
0,75	343,09	55,37	350,69	57,90				0,561	377,540	55,980		
0,80	335,92	54,41	342,81	57,33				0,660	364,380	57,490		
0,85	328,55	54,28	334,42	56,19				0,741	352,550	58,130		
0,90	320,99	53,97	325,47	54,43				0,819	340,150	57,010		
0,95	313,26	51,48	315,85	51,98				0,910	324,390	54,130		
1,00	305,38	48,80	305,37	48,79				PCE à partir de [99]				
ER%	1,547	3,065	0,165	0,475								

PCE/ $T_c P_c$ [99]; ELV/ P_{xy} [103]Tableau 4.6. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Ethane (1) +n-Butane (2)

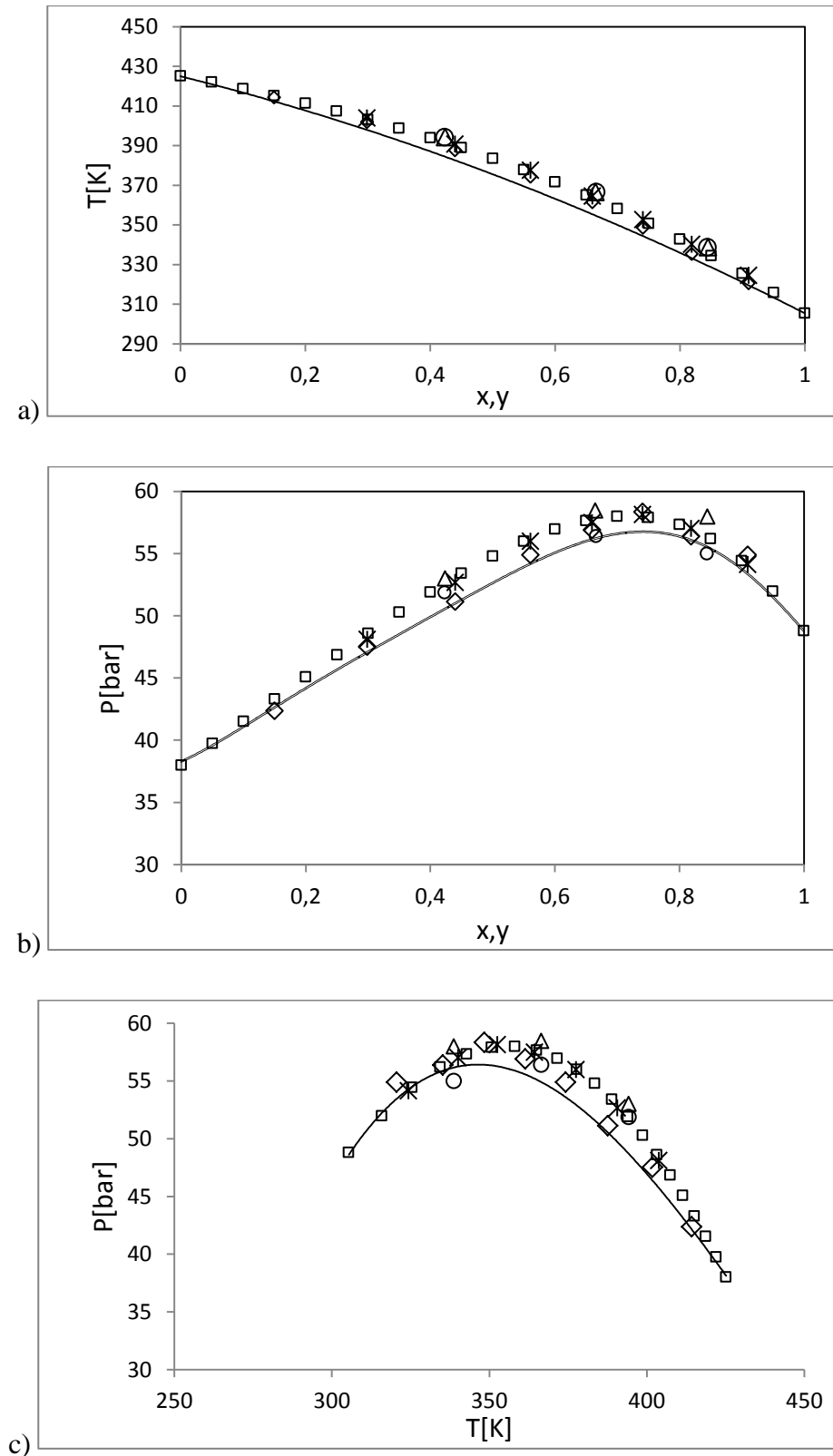
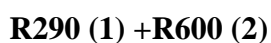
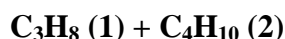


Figure 4.6. Ligne critique de **n-Ethane (1) +n-Butane (2)** : a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [99]

N° 7: Propane (1) + n-Butane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	425,12	37,96	425,11	37,96	0,120	420,06	39,18	373,15	0,947	42,31	0,949	42,39
0,05	422,72	38,31	423,00	38,47	0,147	418,87	39,44	383,15	0,791	42,15	0,798	42,86
0,10	420,29	38,85	420,84	38,97	0,299	411,84	40,80	393,15	0,641	42,01	0,647	42,33
0,15	417,83	39,18	418,62	39,46	0,309	411,36	40,89	ER%	0,384	0,827	0,352	0,791
0,20	415,32	39,5	416,34	39,92	0,392	407,22	41,53	ELV à partir de [101]				
0,25	412,78	40,11	413,99	40,36	0,521	400,41	42,34					
0,30	410,2	40,41	411,59	40,78	0,627	394,42	42,81					
0,35	407,57	40,7	409,12	41,17	0,755	386,63	43,10	Points critiques EXP.				
0,40	404,91	41,17	406,58	41,54	0,826	382,04	43,09	x	T_c/K	P_c/bar		
0,45	402,21	41,44	403,97	41,87	0,921	375,55	42,88	0,120	420,280	39,11		
0,50	399,46	41,68	401,28	42,17	ER%	0,031	0,172	0,147	418,550	39,35		
0,55	396,68	41,91	398,53	42,43				0,299	412,100	40,66		
0,60	393,86	42,13	395,69	42,65				0,309	410,850	40,74		
0,65	390,99	42,33	392,77	42,82				0,392	407,460	41,38		
0,70	388,09	42,51	389,77	42,95				0,521	399,750	42,36		
0,75	385,14	42,47	386,69	43,02				0,627	395,110	42,70		
0,80	382,16	42,62	383,51	43,04				0,755	386,150	43,05		
0,85	379,13	42,74	380,24	43,00				0,826	381,450	43,07		
0,90	376,07	42,84	376,87	42,90				0,921	375,690	42,83		
0,95	372,97	42,42	373,40	42,72				PCE à partir de [50]				
1,00	369,82	42,48	369,81	42,48								
ER%	0,291	0,788	0,034	0,181								

PCE/ $T_c P_c$ [50]; ELV/ P_{xy} [101]Tableau 4.7. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
Propane (1) + n-Butane (2)

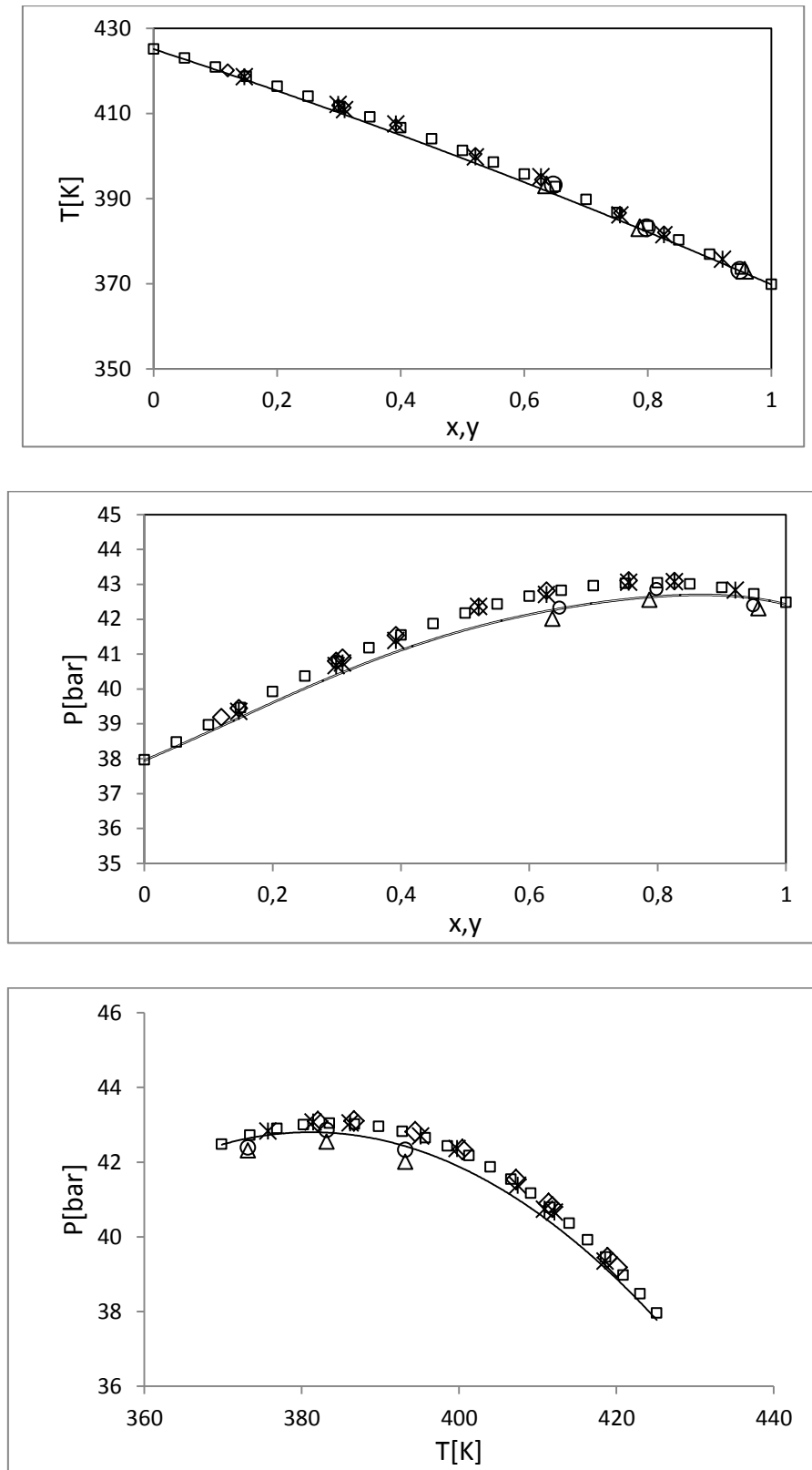
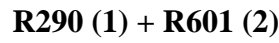
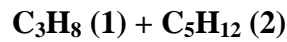


Figure 4.7. Ligne critique de **Propane (1) + n-Butane (2)** : a): dans le plan (T, x) ; b): dans le plan (P, x) ; c): dans le plan (P, T) ; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; $(—)$: van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [50]

N° 8: Propane (1) + n- Pentane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	469,7	33,7	469,7	33,7	0,147	460,9	37,9	383,15	0,873	44,8	0,875	44,4
0,05	465,8	34,8	461,8	33,8	0,387	439,8	42,8	393,15	0,781	45,9	0,784	45,1
0,10	461,1	35,9	457,1	34,9	0,616	417,9	45,7	423,15	0,611	45,3	0,615	44,3
0,15	457,1	37,1	453,1	36,1	0,786	398,9	45,9	453,15	0,383	41,1	0,385	40,2
0,20	453,5	38,2	449,5	37,2	0,878	388,4	45,2	461,1	0,143	38,5	0,146	37,1
0,25	449,2	39,3	445,2	38,3	ER%	0,241	0,302	ER%	0,241	0,30	0,132	0,28
0,30	445,3	40,1	441,3	39,1					ELV à partir de [101]			
0,35	439,7	41,5	435,7	40,5								
0,40	435,2	42,3	431,2	41,3								
0,45	429,9	43,2	425,9	42,2								
0,50	424,7	44,1	420,7	43,1								
0,55	419,1	44,8	415,1	43,8					Points critiques EXP.			
0,60	414,2	45,2	410,2	44,2					x	T_c/K	P_c/bar	
0,65	407,9	45,1	403,9	44,1					0,147	460,15	37,10	
0,70	401,6	45,0	397,6	44,0					0,387	439,95	42,33	
0,75	396,2	44,8	392,2	43,8					0,616	417,85	45,35	
0,80	391,8	44,0	387,8	43,0					0,786	399,25	45,64	
0,85	385,4	43,3	381,4	42,3					0,878	387,45	44,94	
0,90	381,5	42,9	377,5	41,9					PCE à partir de [101]			
0,95	377,6	42,1	373,6	41,1								
1,00	370	42,6	370,0	42,6								
ER%	1,015	1,058	1,303	2,031								

PCE/ $T_c P_c$ et ELV/ P_{xy} de [101]Tableau 4.8. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
Propane (1) + n- Pentane (2)

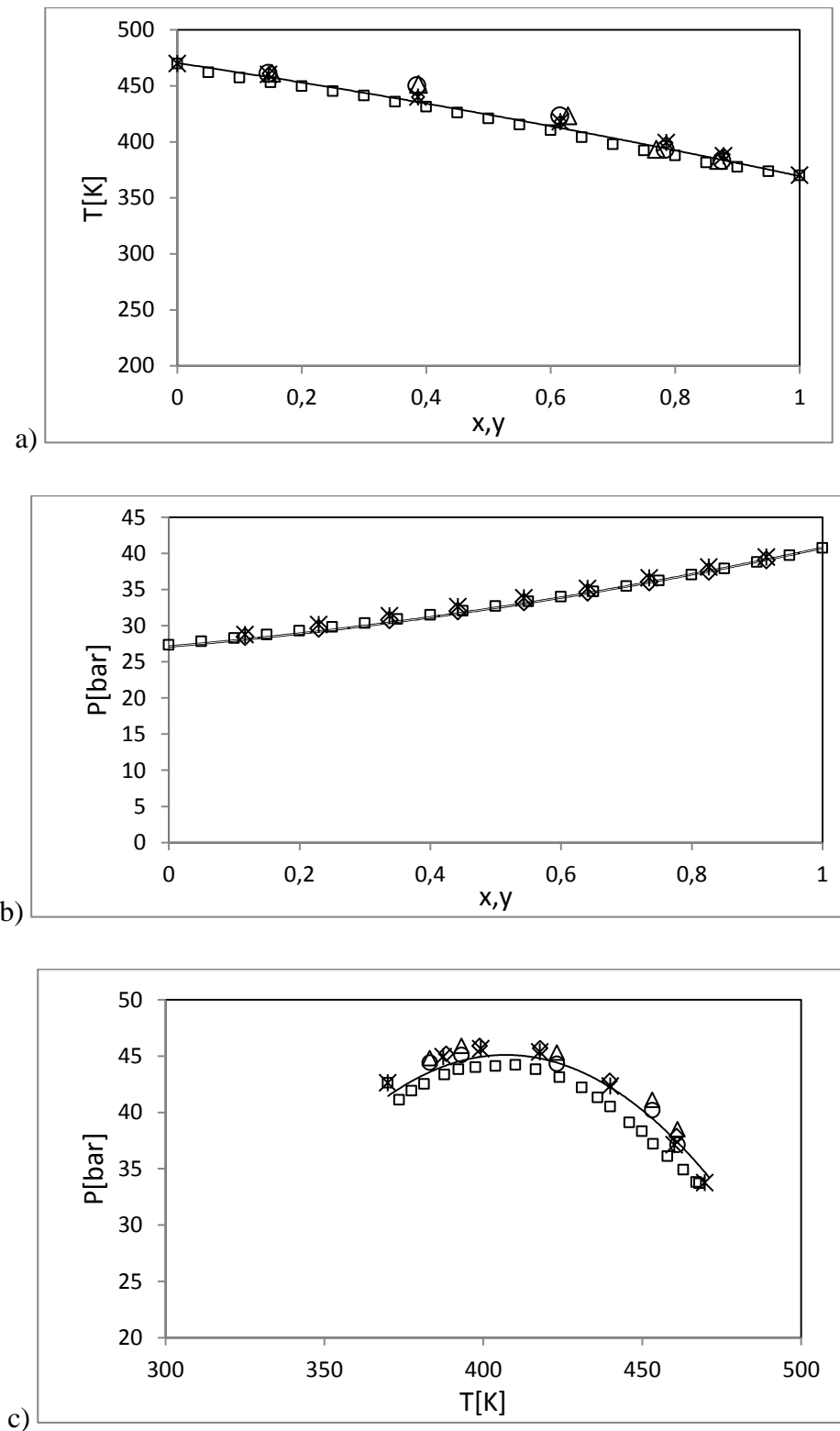
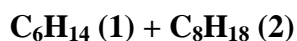


Figure 4.8. Ligne critique de **Propane (1) + n- Pentane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (---) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [101]

N° 9: n-Hexane (1) + n-Octane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	568,9	24,9	568,9	24,90	0,10	563,9	25,85					
0,05	566,8	25,4	566,7	25,32	0,20	558,9	26,36					
0,10	564,5	26,0	564,4	25,73	0,30	553,5	27,14					
0,15	562,1	26,1	562,0	26,14	0,40	547,8	27,87					
0,20	559,8	26,7	559,5	26,54	0,50	542,5	28,05		/			
0,25	557,2	26,9	557,0	26,93	0,60	536,2	28,92					
0,30	554,9	27,5	554,4	27,31	0,70	529,8	29,73					
0,35	552,0	27,7	551,8	27,67	0,80	522,3	29,85					
0,40	549,4	28,3	549,0	28,03	0,90	514,6	29,99					
0,45	546,4	28,4	546,2	28,37	ER%	0,195	1,584		Points critiques EXP.			
0,50	543,4	29,0	543,2	28,69					x	T_c/K	P_c/bar	
0,55	540,5	29,0	540,2	28,98					0,10	564,5	25,95	
0,60	537,1	29,6	537,0	29,26					0,20	559,8	26,74	
0,65	534,1	29,5	533,8	29,51					0,30	554,9	27,51	
0,70	530,6	30,0	530,4	29,73					0,40	549,4	28,26	
0,75	527,2	30,0	527,0	29,92					0,50	543,4	28,99	
0,80	523,5	30,3	523,4	30,07					0,60	537,1	29,56	
0,85	519,8	30,2	519,6	30,19					0,70	530,6	30,01	
0,90	515,8	30,6	515,8	30,26					0,80	523,5	30,32	
0,95	511,8	30,3	511,8	30,28					0,90	515,8	30,55	
1,00	507,6	30,3	507,6	30,25					PCE à partir de [102]			
ER%	0,056	0,520	0,061	0,594								

PCE/ $T_c P_c$ [102]Tableau 4.9. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Hexane (1) + n-Octane (2)

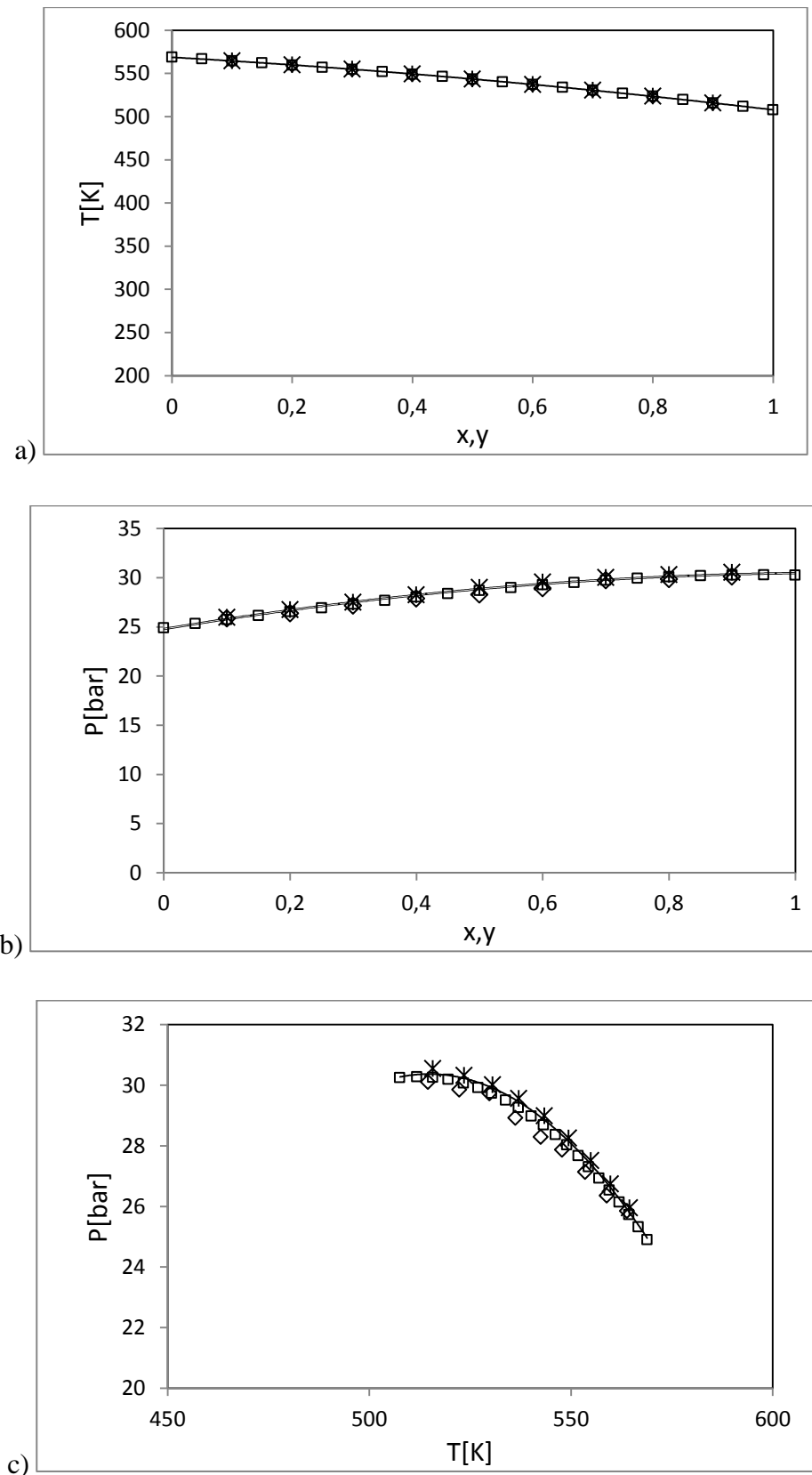
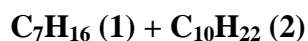


Figure 4.9. Ligne critique de **n-Hexane (1) + n-Octane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P, T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [102]

N° 10: n-Heptane (1) + n-Décane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	617,7	21,2	617,7	21,20	0,10	612,3	21,91					
0,05	615,2	21,7	615,1	21,69	0,20	605	22,87					
0,10	613,3	22,3	612,4	22,17	0,30	598,8	23,37					
0,15	609,8	22,7	609,6	22,65	0,40	592,3	24,24		/			
0,20	606,1	23,1	606,7	23,12	0,50	585,6	25,39					
0,25	604,0	23,6	603,8	23,59	0,60	577,7	26,03					
0,30	601,0	24,0	600,6	24,05	0,70	568,5	26,9					
0,35	597,8	24,5	597,4	24,49	0,80	559,2	27,14					
0,40	594,7	24,8	594,0	24,93	0,90	550,7	27,51					
0,45	591,0	25,4	590,5	25,34	ER%	0,355	1,731		Points critiques EXP.			
0,50	587,8	25,8	586,9	25,73					x	T_c/K	P_c/bar	
0,55	583,6	26,1	583,1	26,10					0,10	613,27	22,25	
0,60	579,2	26,6	579,1	26,44					0,20	606,10	23,10	
0,65	575,5	26,8	575,0	26,74					0,30	600,97	23,95	
0,70	571,8	27,4	570,7	27,01					0,40	594,71	24,76	
0,75	566,7	27,3	566,2	27,23					0,50	587,76	25,81	
0,80	562,8	27,6	561,5	27,40					0,60	579,15	26,64	
0,85	556,9	27,5	556,6	27,51					0,70	571,84	27,36	
0,90	552,1	27,8	551,4	27,55					0,80	562,80	27,64	
0,95	546,1	27,5	546,0	27,52					0,90	552,11	27,82	
1,00	540,3	27,4	540,3	27,40					PCE à partir de [102]			
ER%	0,071	0,612	0,081	0,733								

PCE/ $T_c P_c$ [102]

Tableau 4.10. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

n-Heptane (1) + n-Décane (2)

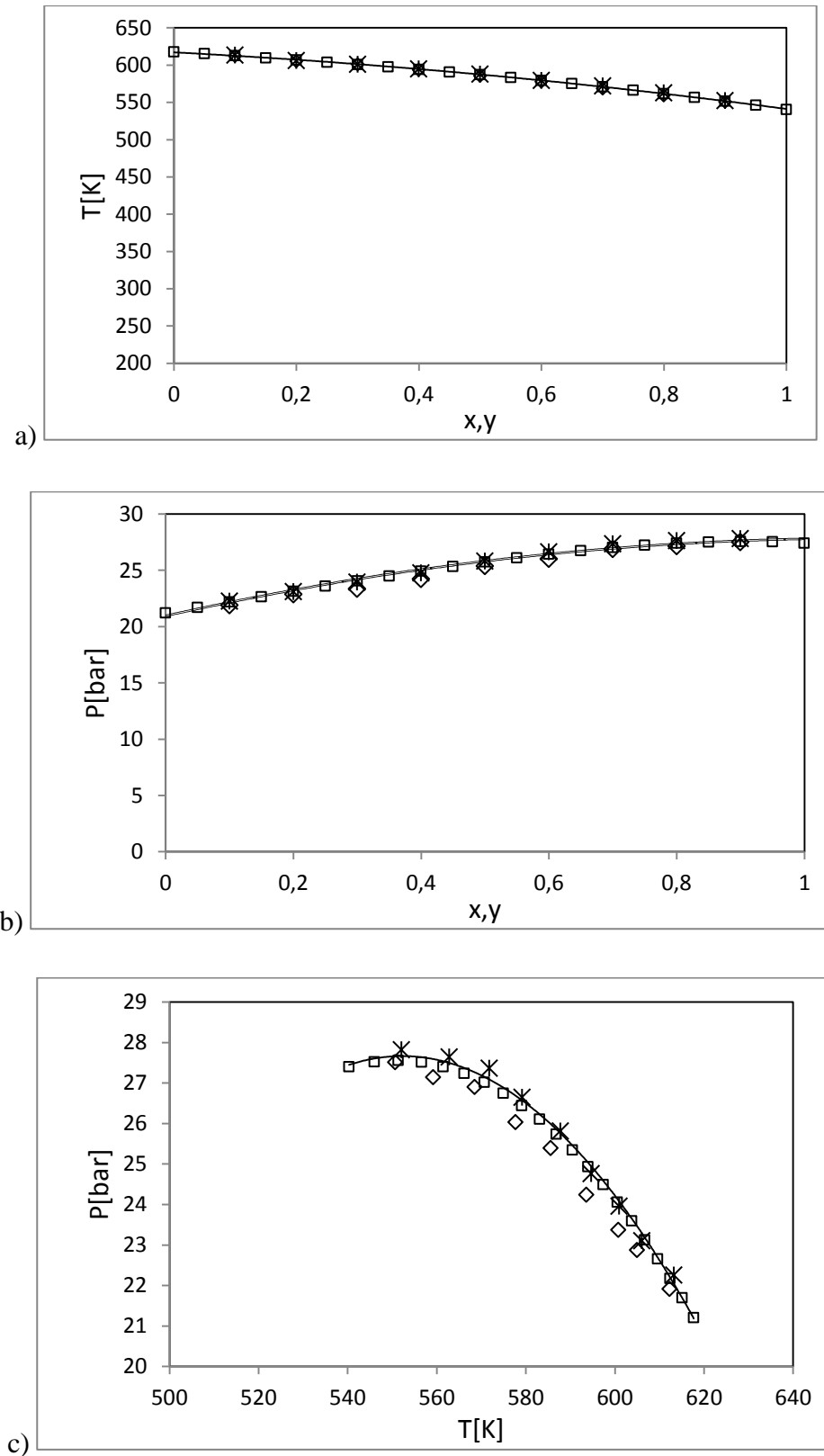
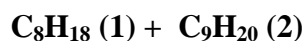


Figure 4.10. Ligne critique de **n-Heptane (1) + n-Décane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [102]

N° 11: n-Octane (1) + n-Nonane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	594,55	22,81	594,5	22,81	0,1	592,1	23,03					
0,05	593,45	22,94	593,4	22,94	0,2	589,7	23,25					
0,10	592,35	23,07	592,3	23,07	0,3	587,2	23,47					
0,15	591,22	23,20	591,2	23,20	0,4	584,7	23,69		/			
0,20	590,08	23,33	590,0	23,33	0,5	582,2	23,91					
0,25	588,92	23,46	588,9	23,45	0,6	579,7	24,12					
0,30	587,75	23,58	587,7	23,57	0,7	577,1	24,34					
0,35	586,56	23,70	586,5	23,69	0,8	574,5	24,55					
0,40	585,35	23,82	585,3	23,81	0,9	571,9	24,76					
0,45	584,12	23,93	584,1	23,93	ER%	0,081	1,897		Points critiques EXP.			
0,50	582,87	24,05	582,8	24,04					x	T_c/K	P_c/bar	
0,55	581,61	24,15	581,5	24,15					0,1	592,47	23,39	
0,60	580,33	24,26	580,3	24,25					0,2	590,09	23,71	
0,65	579,02	24,36	579,0	24,36					0,3	587,55	23,98	
0,70	577,70	24,46	577,6	24,46					0,4	584,73	24,20	
0,75	576,36	24,56	576,3	24,55					0,5	581,92	24,41	
0,80	574,99	24,65	574,9	24,64					0,6	579,81	24,63	
0,85	573,61	24,74	573,6	24,73					0,7	577,55	24,86	
0,90	572,20	24,82	572,2	24,81					0,8	574,37	25,06	
0,95	570,77	24,90	570,7	24,89					0,9	572,21	25,04	
1,00	569,32	24,97	569,3	24,97					PCE à partir de [102]			
ER%	0,048	0,034	0,049	1,563								

PCE/ $T_c P_c$ [102]

Tableau 4.11. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

n-Octane (1) + n-Nonane (2)

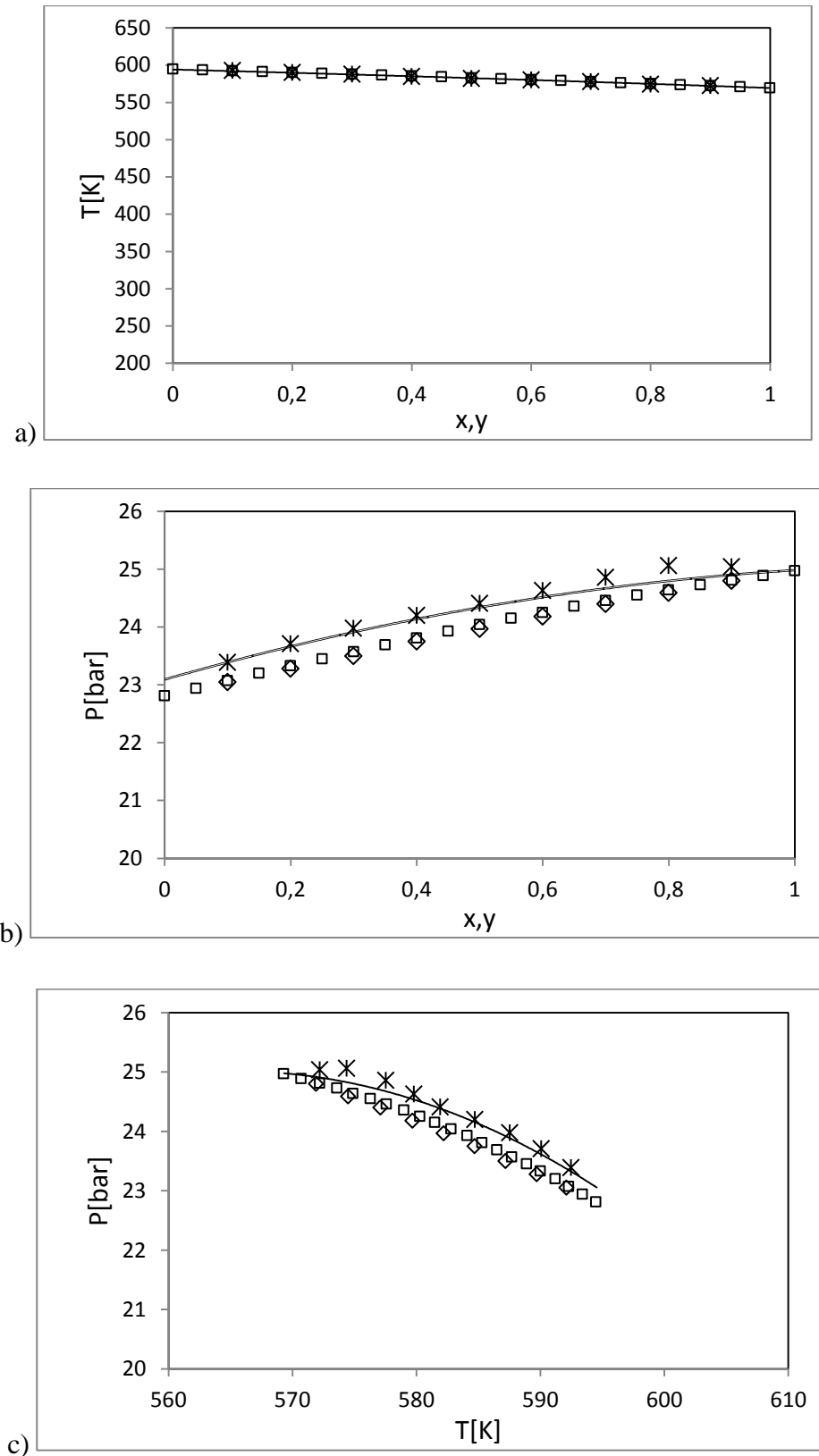
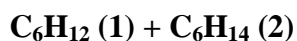


Figure 4.11. Ligne critique de **n-Octane (1) + n-Nonane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [102]

N° 12: Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	507,8	30,34	507,8	30,34	0,1022	511,5	31,19					
0,05	509,6	30,73	509,6	30,75	0,2038	515,4	32,08					
0,10	511,4	31,14	511,4	31,17	0,305	519,5	33,01					
0,15	513,2	31,55	513,3	31,60	0,4057	523,8	33,99					
0,20	515,1	31,98	515,2	32,04	0,5059	528,2	35,01		/			
0,25	517,1	32,42	517,2	32,50	0,6057	532,9	36,08					
0,30	519,1	32,87	519,2	32,96	0,7049	537,8	37,19					
0,35	521,1	33,33	521,3	33,44	0,8038	542,8	38,34					
0,40	523,2	33,81	523,4	33,93	0,9021	548,1	39,53					
0,45	525,4	34,30	525,6	34,44	ER%	0,264	0,801					
0,50	527,6	34,80	527,9	34,95					Points critiques EXP.			
0,55	529,9	35,32	530,2	35,48					x	T_c/K	P_c/bar	
0,60	532,3	35,86	532,5	36,02					0,1022	512,38	31,28	
0,65	534,7	36,41	535,0	36,57					0,2038	516,66	32,26	
0,70	537,2	36,97	537,4	37,13					0,305	521,27	33,27	
0,75	539,8	37,56	540,0	37,71					0,4057	525,56	34,32	
0,80	542,4	38,16	542,6	38,30					0,5059	529,86	35,39	
0,85	545,1	38,78	545,3	38,89					0,6057	534,18	36,46	
0,90	547,9	39,42	548,0	39,50					0,7049	538,88	37,53	
0,95	550,7	40,07	550,8	40,12					0,8038	543,24	38,57	
1,00	553,6	40,75	553,6	40,75					0,9021	548,2	39,68	
ER%	0,311	1,123	0,282	0,807					PCE à partir de [94]			

PCE/ $T_c P_c$ [94]

Tableau 4.12. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)

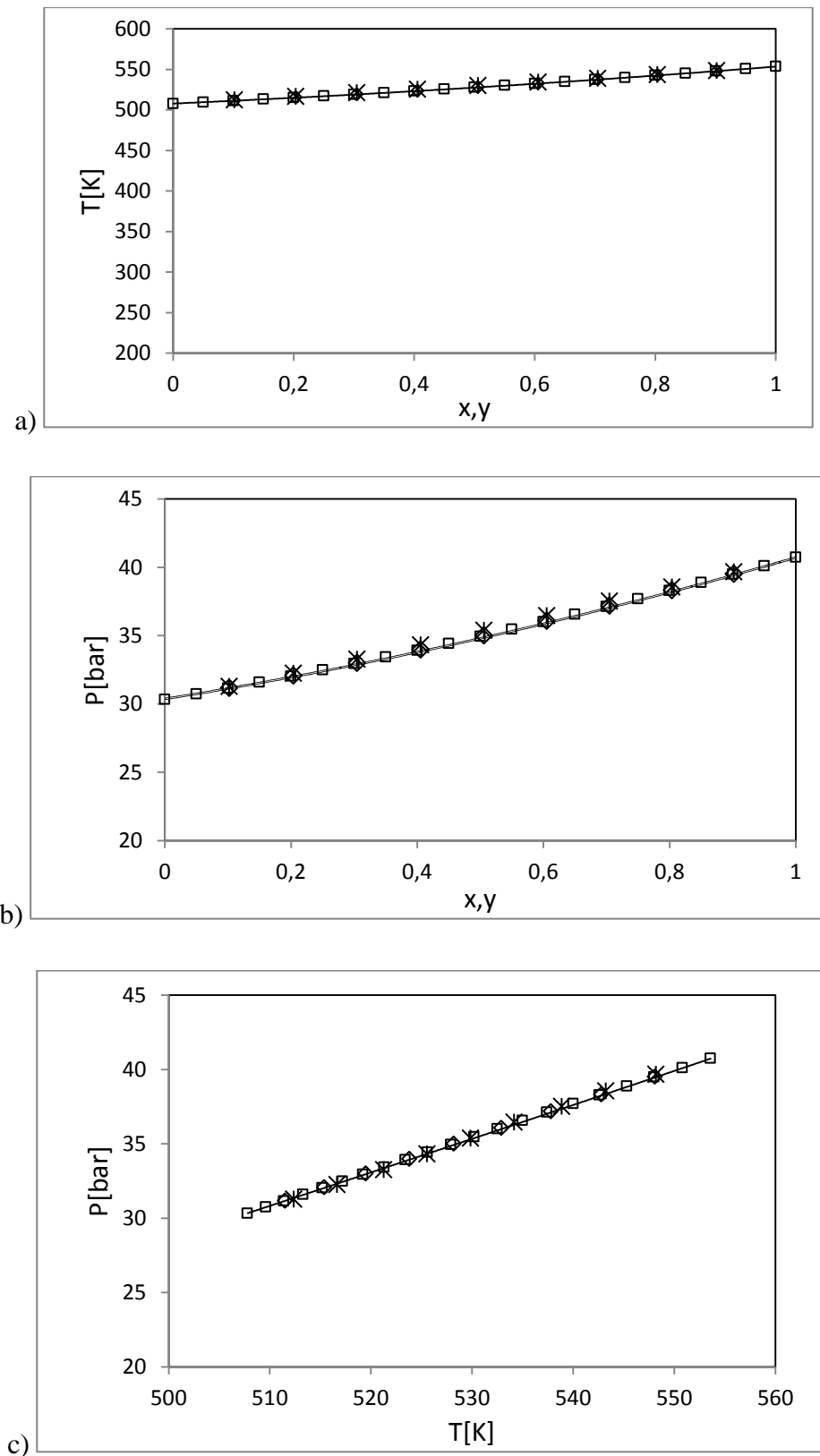
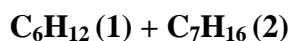


Figure 4.12. Ligne critique de **Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [94]

N°13: Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	540,1	27,4	540,1	27,36	0,1168	540,6	28,46					
0,05	540,3	27,8	540,3	27,82	0,2294	541,3	29,60					
0,10	540,5	28,3	540,5	28,29	0,3379	542,1	30,78					
0,15	540,8	28,8	540,7	28,78	0,4425	543,0	32,00					
0,20	541,1	29,3	541,0	29,29	0,5435	544,2	33,28		/			
0,25	541,4	29,8	541,3	29,81	0,6411	545,6	34,61					
0,30	541,8	30,4	541,6	30,34	0,7353	547,2	36,02					
0,35	542,2	30,9	542,0	30,90	0,8265	549,1	37,50					
0,40	542,6	31,5	542,4	31,48	0,9146	551,2	39,08					
0,45	543,1	32,1	542,9	32,07	ER%	0,445	1,651		Points critiques EXP.			
0,50	543,7	32,7	543,5	32,69					x	T_c/K	P_c/bar	
0,55	544,3	33,4	544,1	33,34					0,1168	541,88	28,77	
0,60	545,0	34,0	544,8	34,01					0,2294	543,36	30,16	
0,65	545,7	34,7	545,5	34,72					0,3379	544,77	31,38	
0,70	546,6	35,5	546,4	35,46					0,4425	545,93	32,63	
0,75	547,5	36,2	547,3	36,23					0,5435	547,11	33,84	
0,80	548,5	37,1	548,3	37,04					0,6411	548,29	35,15	
0,85	549,6	37,9	549,5	37,89					0,7353	549,61	36,59	
0,90	550,8	38,8	550,7	38,79					0,8265	550,87	38,09	
0,95	552,2	39,8	552,1	39,74					0,9146	552,22	39,48	
1,00	553,6	40,8	553,6	40,75					PCE à partir de [94]			
ER%	0,644	1,714	0,476	1,710								

PCE/ $T_c P_c$ [94]

Tableau 4.13. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)

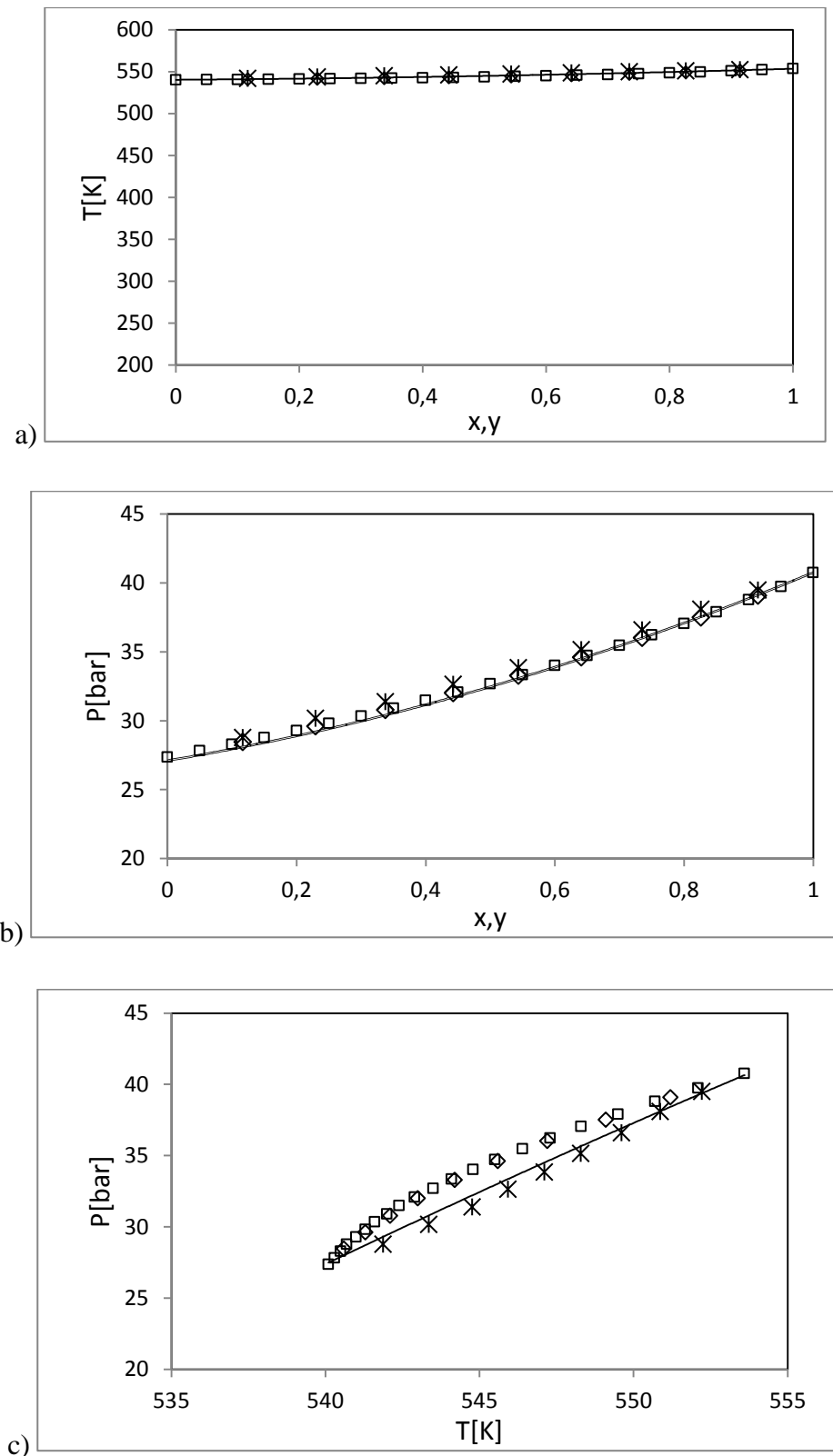


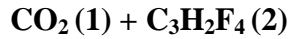
Figure 4.13. Ligne critique de **Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P, T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; $(—)$: van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [94]

Interprétation

Ces systèmes binaires contenant les hydrocarbures présentent un comportement monotone de la température critique en fonction de la composition et un maximum de pressions critiques. Par conséquent, ces systèmes hydrocarbonés appartiennent donc au comportement en phase fluide de type I selon la classification des diagrammes de phases binaires proposée par van KONYNENBURG et SCOTT. Des données expérimentales (ELV) pour certaines de ces binaires (mélange N° 5, N° 9 à 13) sont non disponibles dans la littérature, et sont alors étudiées par les méthodes qu'utilisent les données PCE seulement.

Les plages d'écart de propriétés critiques correspondant aux systèmes de cette famille sont: 0,02 à 1,08% pour la composition critique; 0,01 à 1,55% pour la température critique ; et 0,03 à 3,06% pour la pression critique. Les écarts moyens entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles sont: 0,23% et 0,77% pour la méthode de volatilité relative, 0,16% et 0,46% pour la méthode des lois d'échelles pour la composition et la pression critiques respectivement, 0,45% et 1,22% pour la méthode de van POOLEN, 0,29% et 0,85% pour le modèle mathématique(PVT) et 0,24% et 0,83% pour le modèle thermodynamique(PR) pour la température et la pression critiques respectivement.

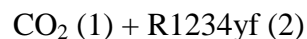
Les lieux des points critiques des systèmes calculés par ces méthodes sont presque confondus avec les lieux expérimentaux dans les trois projections avec un certain décalage, comme montrent les Figures 4.1 à 4.13. Ce qui montre que les résultats obtenus par ces modèles sur ces systèmes binaires sont calculés avec une grande précision.

4.1.2. Résultats pour les systèmes binaires contenant CO₂N° 14: Dioxyde de carbone (1) + Trans-1,3,3,3-Tétrafluoropropène (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	367,8	33,82	367,8	33,82	0,0996	364,2	37,54	308,2	0,947	70,26	0,949	71,14
0,05	367,7	36,68	366,0	35,67	0,1996	360,1	41,51	323,2	0,728	63,54	0,729	64,59
0,10	365	39,46	364,0	37,58	0,3232	354,4	46,72	338,2	0,587	63,47	0,589	62,06
0,15	362,2	42,16	361,9	39,53	0,4398	348,1	51,89	353,3	0,305	46,11	0,308	46,91
0,20	359,3	44,78	359,7	41,54	0,5625	340,5	57,46	ER%	0,478	2,342	0,150	1,734
0,25	356,2	47,32	357,3	43,60	0,6879	331,5	63,01		ELV à partir de [104]			
0,30	353,1	49,77	354,9	45,71	0,7737	324,5	66,53					
0,35	349,8	52,15	352,2	47,86	0,8531	317,6	69,42					
0,40	346,4	54,45	349,5	50,04	0,9496	308,7	72,37					
0,45	342,9	56,66	346,5	52,24	ER%	0,366	1,786		Points critiques EXP.			
0,50	339,4	58,80	343,4	54,45					x	T _c /K	P _c /bar	
0,55	335,7	60,86	340,2	56,66					0,0996	365,0	37,99	
0,60	331,9	62,83	336,7	58,84					0,1996	361,0	41,73	
0,65	328,1	64,72	333,1	60,99					0,3232	355,5	47,66	
0,70	324,2	66,54	329,3	63,07					0,4398	349,0	52,94	
0,75	320,4	68,27	325,3	65,06					0,5625	341,8	59,49	
0,80	316,8	69,92	321,1	66,94					0,6879	334,6	65,25	
0,85	313,3	71,49	316,8	68,71					0,7737	327,3	68,66	
0,90	310,3	72,99	312,5	70,37					0,8531	320,7	71,43	
0,95	307,9	74,40	308,2	72,00					0,9496	310,1	73,52	
1,00	304,1	73,88	304,1	73,77					PCE à partir de [87]			
ER%	0,687	2,732	0,566	1,971								

PCE/T_cP_c: [87]; ELV/P_{xy}: [104]

Tableau 4.14. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :



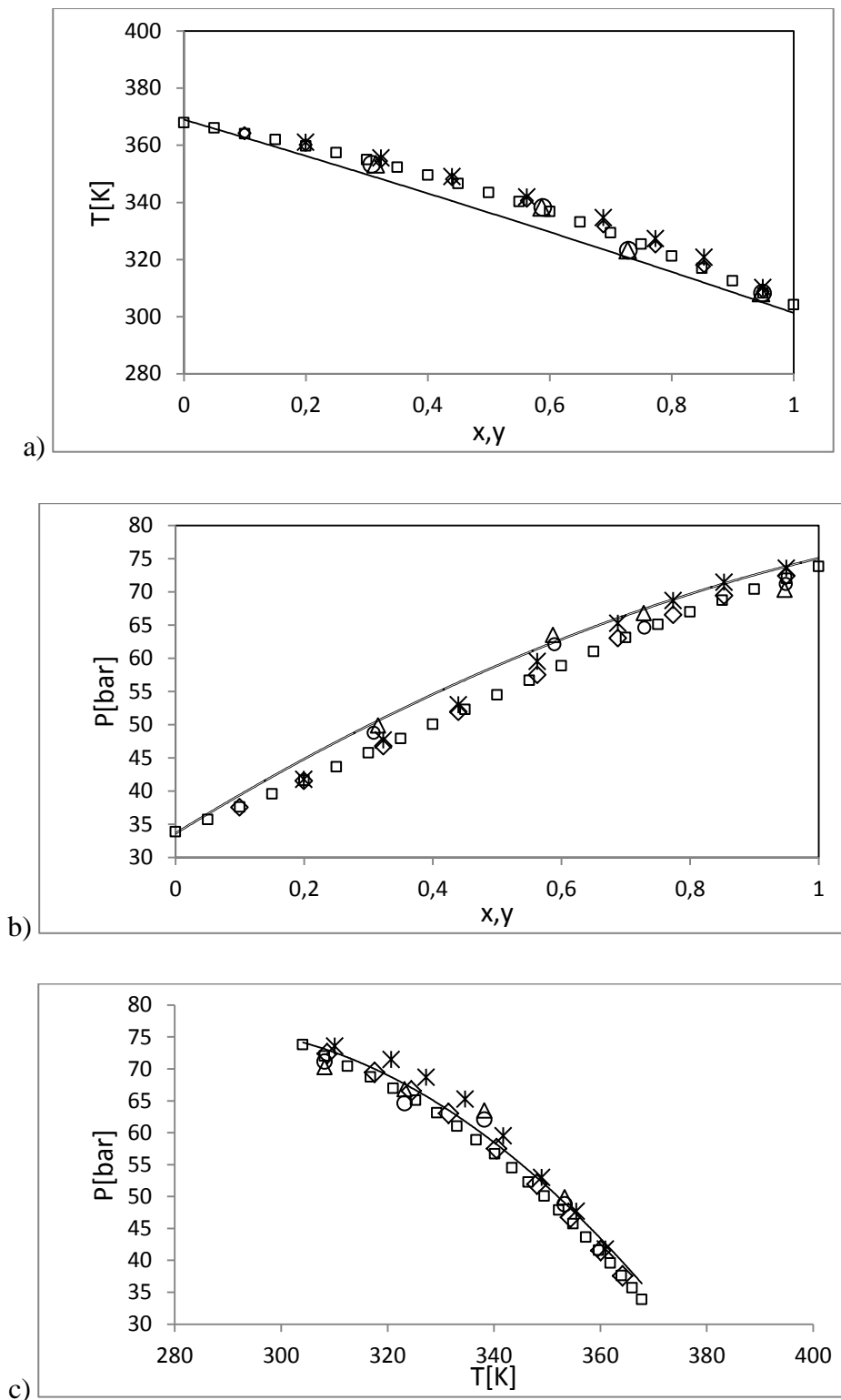


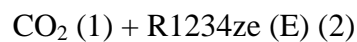
Figure 4.14. ligne critique de CO_2 (1) + R1234yf (2) : a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [87]

N° 15: Dioxyde de carbone (1) + 2, 3, 3,3-Tetrafluoroprop-1-ène (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	367,8	36,38	382,5	36,36	0,1002	378,5	40,57	308,13	0,965	73,88	0,968	73,91
0,05	382,1	36,68	380,4	38,44	0,1946	374,2	44,78	318,11	0,864	73,12	0,861	73,53
0,10	379	39,46	378,3	40,59	0,2977	368,9	49,63	333,01	0,754	70,97	0,752	70,01
0,15	375,9	42,16	375,9	42,79	0,4053	362,5	54,90	353,02	0,576	64,86	0,571	63,52
0,20	372,5	44,78	373,5	45,06	0,5016	356,0	59,69	ER%	0,124	1,978	0,111	1,706
0,25	369,1	47,32	370,8	47,37	0,6033	348,1	64,62		ELV à partir de [104]			
0,30	365,5	49,77	368,1	49,74	0,6997	339,4	68,87					
0,35	361,8	52,15	365,1	52,14	0,8057	328,4	72,54					
0,40	357,9	54,45	361,9	54,58	0,9024	317,0	74,28					
0,45	353,9	56,66	358,6	57,02	ER%	0,203	1,261		Points critiques EXP.			
0,50	349,7	58,80	355,0	59,45					x	T _c /K	P _c /bar	
0,55	345,4	60,86	351,1	61,84					0,1002	378,76	40,73	
0,60	340,9	62,83	347,1	64,15					0,1946	374,25	44,83	
0,65	336,4	64,72	342,7	66,36					0,2977	369,4	49,87	
0,70	331,7	66,54	338,0	68,40					0,4053	364,19	55,16	
0,75	327,1	68,27	333,1	70,21					0,5016	357,79	61,38	
0,80	322,4	69,92	327,8	71,74					0,6033	348,99	67,03	
0,85	317,8	71,49	322,3	72,91					0,6997	340,82	71,02	
0,90	313,5	72,99	316,4	73,66					0,8057	331,27	73,84	
0,95	309,7	74,40	310,3	73,95					0,9024	320,28	76,03	
1,00	304,1	73,88	304,1	73,77					PCE à partir de [87]			
ER%	1,072	6,079	0,389	1,375								

PCE/T_cP_c: [87]; ELV/Pxy: [104]

Tableau 4.15. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :



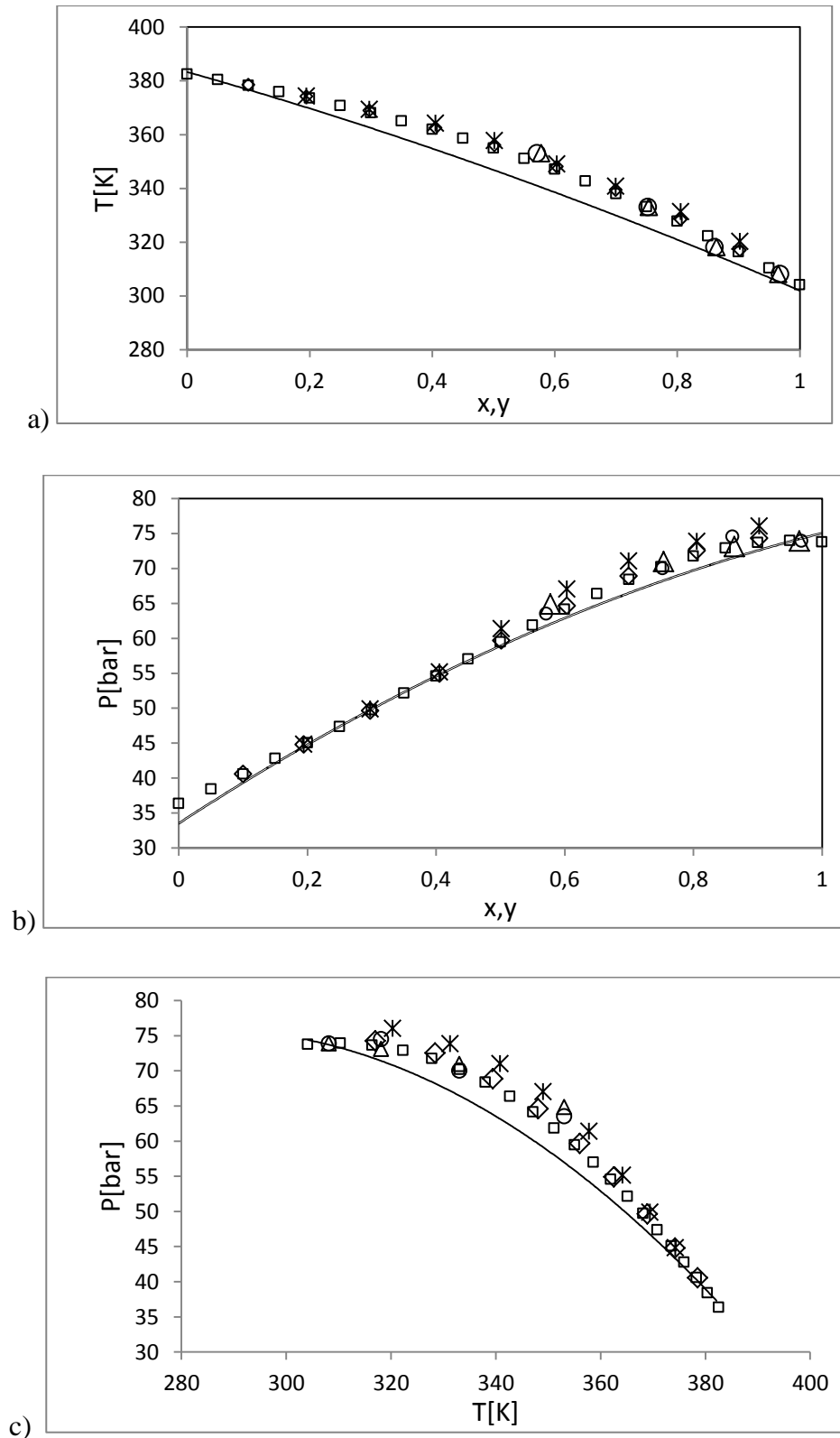


Figure 4.15. Ligne critique de CO_2 (1) + R1234ze(E) (2): a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (---) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [87]

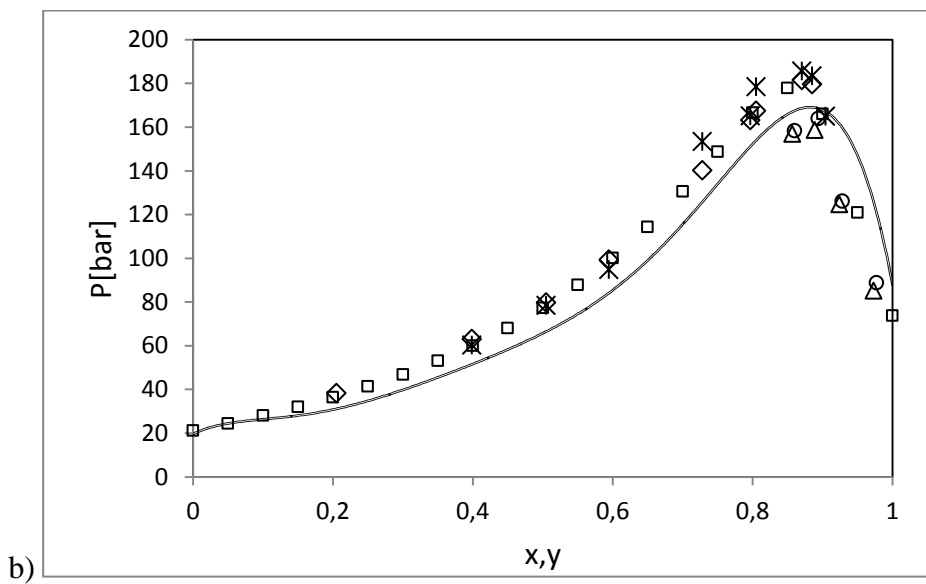
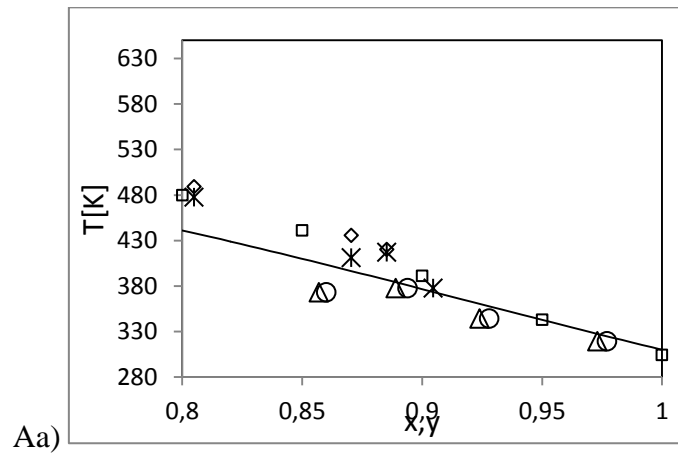
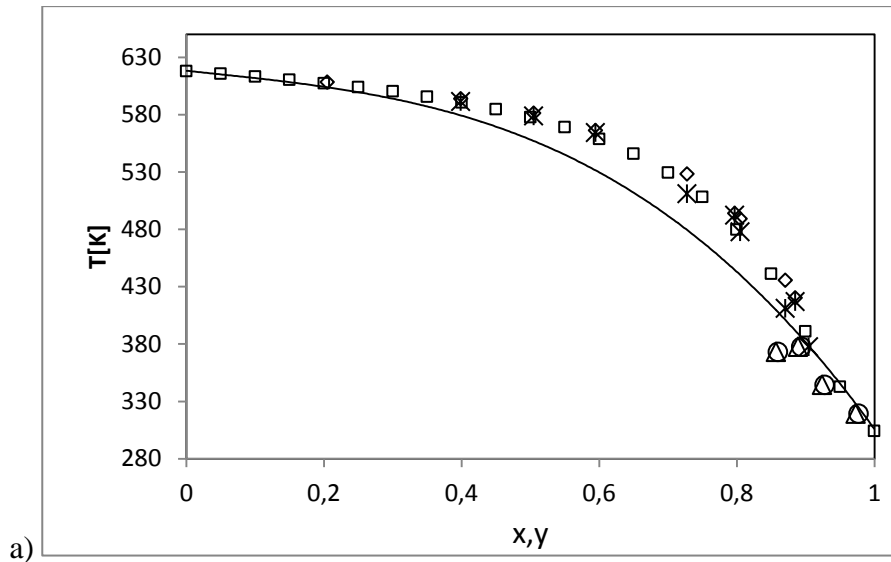
N° 16: Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)**CO₂ (1) + C₁₀H₂₂ (2)**

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	617,7	21,04	617,7	21,03	0,2051	608,3	38,17	319,1	0,973	85,04	0,977	88,7
0,05	580,4	21,03	615,5	24,33	0,3987	593,7	62,95	344,3	0,924	124,7	0,928	126,1
0,10	613,3	28,11	613,1	27,94	0,5048	581,3	79,67	372,9	0,857	156,9	0,86	158,3
0,15	608,6	32,99	610,4	31,93	0,5946	566,2	99,33	377,6	0,889	158,6	0,894	163,9
0,20	602,3	38,44	607,3	36,34	0,7280	528,2	140,2	ER%	0,501	2,881	0,153	1,032
0,25	594,4	39,34	603,9	41,26	0,7970	494	163,2		ELV de [105] et [106]			
0,30	590,1	41,00	600,1	46,76	0,8050	489	167,4					
0,35	585,0	50,00	595,6	52,96	0,8705	435,6	181,5		Points critiques EXP.			
0,40	577,1	53,00	590,5	59,98	0,8852	420,3	179,5		x	T _c /K	P _c /bar	
0,45	569,7	60,45	584,5	67,97	0,9046	398,6	171,4		0,2051	607,32	37,393	
0,50	562,6	76,52	577,5	77,15	0,9201	380,7	160		0,3987	591,43	60,210	
0,55	552,9	86,28	569,0	87,74	0,9477	351	131,3		0,5048	578,84	78,360	
0,60	541,6	98,94	558,6	100,00	ER%	1,589	0,791		0,5946	564,13	94,826	
0,65	520,6	113,05	545,8	114,21					0,7280	510,90	153,30	
0,70	508,0	128,73	529,4	130,52					0,7970	492,23	165,093	
0,75	483,7	146,47	508,1	148,59					0,8050	477,60	178,40	
0,80	457,8	161,25	479,6	166,51					0,8705	410,90	185,60	
0,85	418,3	168,32	441,1	177,83					0,8852	416,86	183,364	
0,90	366,1	155,32	391,0	165,89					0,9046	377,60	164,90	
0,95	317,3	119,02	342,7	120,77					0,9201	345,41	124,85	
1,00	304,0	73,64	304,0	73,64					0,9477	344,30	128,20	
ER%	2,953	3,464	0,324	1,808						PCE		

PCE/T_cP_c: [97] et [33]; ELV/Pxy: [105] et [106]

Tableau 4.16. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)



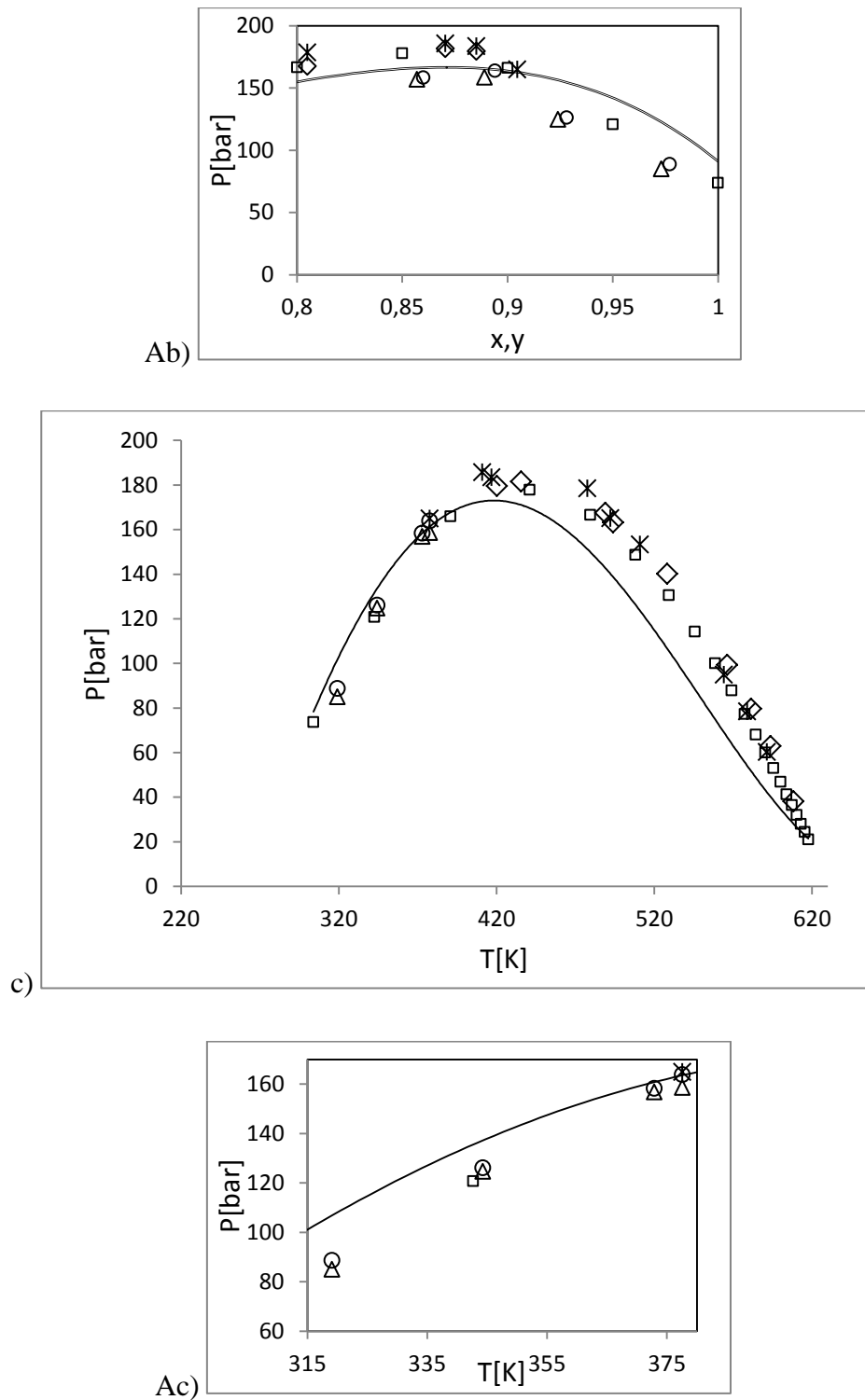
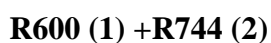
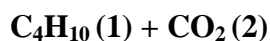


Figure 4.16. Ligne critique de CO_2 (1) + n-Décane (2): a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); Aa), Ab), Ac): Agrandissement de la zone; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [97] et [33]

N° 17: n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	304,2	73,83	304,2	73,83	0,1694	338,8	82,31	368,15	0,354	75,1	0,359	77,98
0,05	313,15	75,35	314,4	77,38	0,3334	365,8	78,44	393,15	0,553	64,88	0,559	66,88
0,10	321,5	78,49	324,2	79,8	0,4984	386,8	68,95	418,15	0,861	43,92	0,868	45,75
0,15	330,6	80,58	333,6	81,09	0,6740	403,7	57,40	ER%	0,145	2,947	0,129	2,781
0,20	340,4	80,21	342,5	81,32	0,8273	415,0	47,74		ELV de [107]			
0,25	349,47	79,66	350,9	80,63	ER%	1,377	2,021					
0,30	355,12	78,76	358,8	79,17								
0,35	361,25	75,09	366,1	77,11								
0,40	371,54	72,51	373	74,6								
0,45	376,4	69,57	379,3	71,77								
0,50	383,01	66,39	385,2	68,72								
0,55	388,2	63,41	390,7	65,53								
0,60	392,97	60,51	395,8	62,29					Points critiques EXP.			
0,65	395,2	57,22	400,4	59,03					x	T_c/K	P_c/bar	
0,70	400,1	54,04	404,8	55,79					0,1694	325,9	79,08	
0,75	404	51,96	408,8	52,61					0,3334	351,7	81,70	
0,80	409,7	48,9	412,6	49,50					0,4984	377,2	75,36	
0,85	414,86	45,87	416,1	46,48					0,6740	398,8	62,81	
0,90	417,4	42,53	419,3	43,55					0,8273	412,3	51,09	
0,95	421,4	39,91	422,4	40,72					PCE à partir de [99]			
1,00	425,2	38	425,2	37,99								
ER%	0,662	1,915	1,079	2,144								

PCE/ $T_c P_c$: [99]; ELV/ P_{xy} : [107]Tableau 4.17. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)

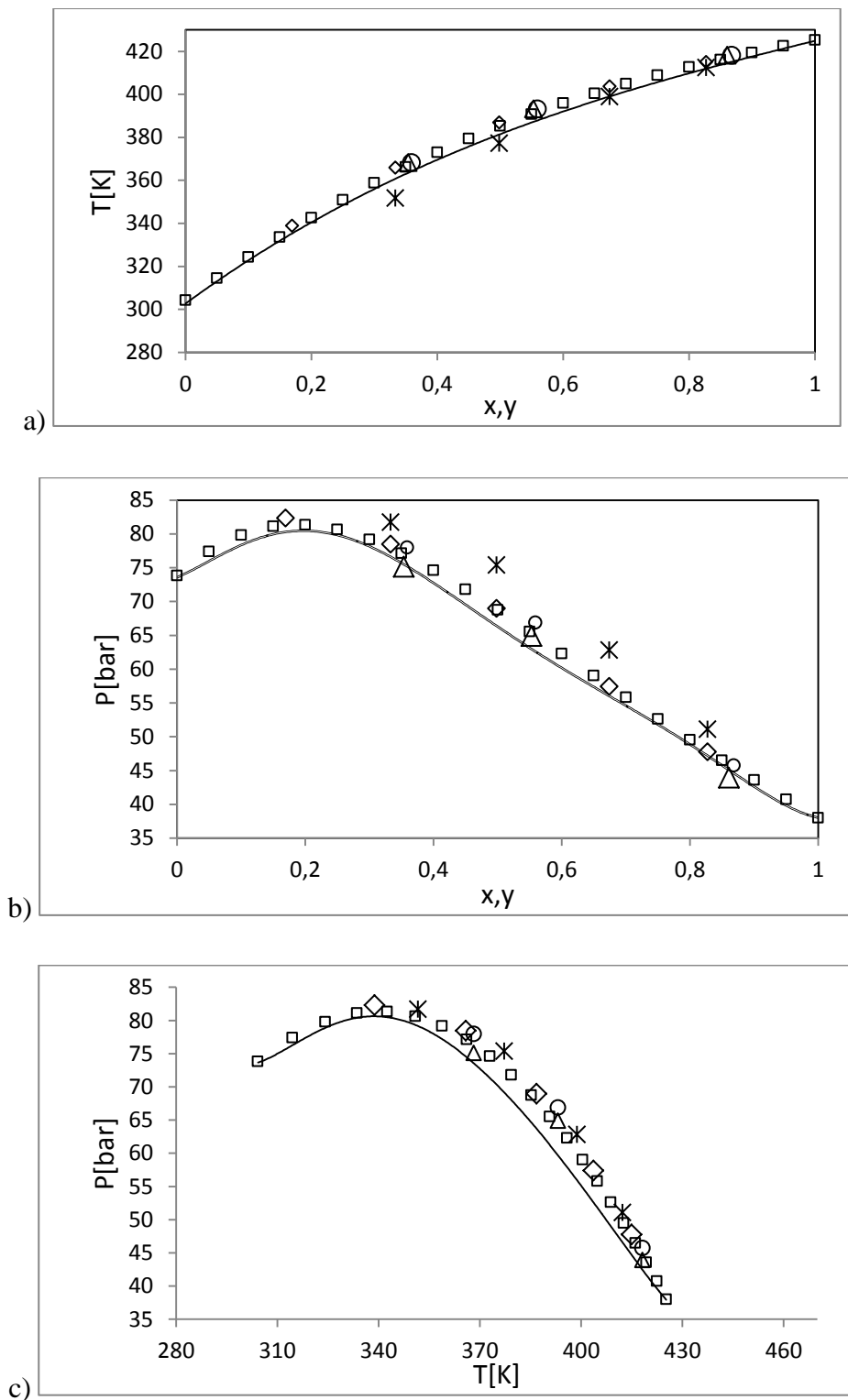


Figure 4.17. Ligne critique de **n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P, T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; ($—$) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [99]

Interprétation

Dans cette partie, toutes les données expérimentales sont disponibles dans la littérature. Les propriétés critiques de ces mélanges binaires contenant le dioxyde de carbone ont été déterminées par les cinq méthodes proposées. Le comportement de phase pour ces systèmes binaires appartient au type II selon la classification des diagrammes de phases proposés par CONYNENBURG et SCOTT [29].

Les plages d'écart de propriétés critiques correspondant aux systèmes de cette famille sont; 0,11 à 0,5% pour la composition critique; 0,20 à 2,95% pour la température critique ; et 0,79 à 5,08% pour la pression critique. Les écarts moyens entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles sont: 0,31% et 2,54% pour la méthode de volatilité relative, 0,14% et 1,61% pour la méthode des loi d'échelles pour la composition et la pression critiques respectivement, 1,34% et 3,29% pour la méthode de POOLEN, 0,88% et 1,46% pour le modèle mathématique(PVT) et 0,85% et 1,82% pour le modèle thermodynamique(PR) pour la température et la pression critiques respectivement.

Ces écarts ainsi que les Figures 4.14 à 4.17 montrent, pour ce type des mélanges, des bons résultats calculés pour les lieux des points critiques par rapport aux données expérimentales. Les courbes critiques des systèmes ci-dessus ont également été déterminées à l'aide de ces modèles de calcul montrent la différence par rapport aux mélanges d'hydrocarbure et soulignent que la variation entre les points critiques expérimentaux et les lieux critiques calculés varie suivant le type d'alcane.

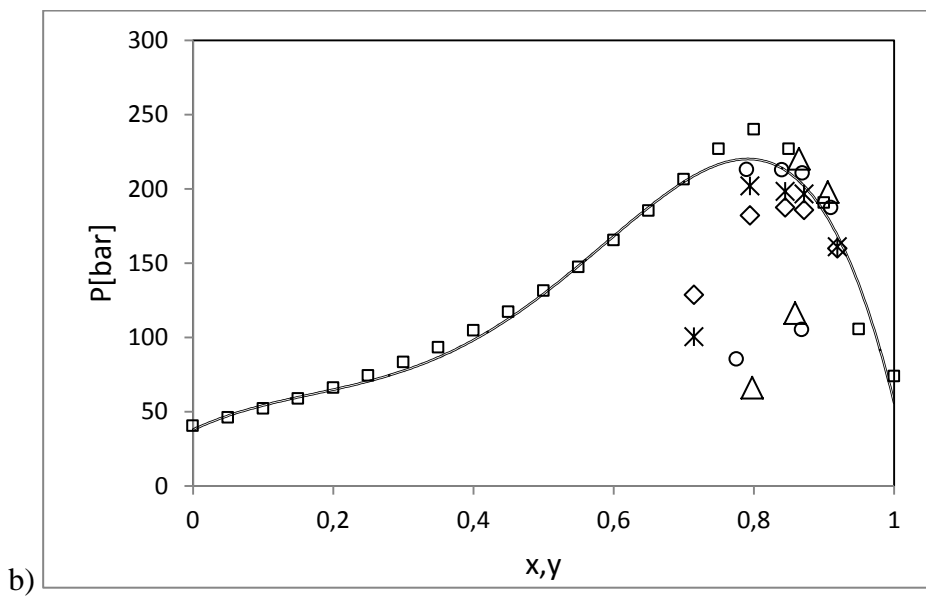
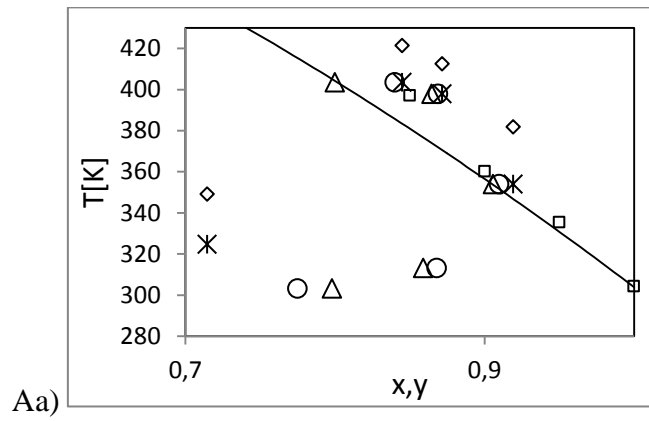
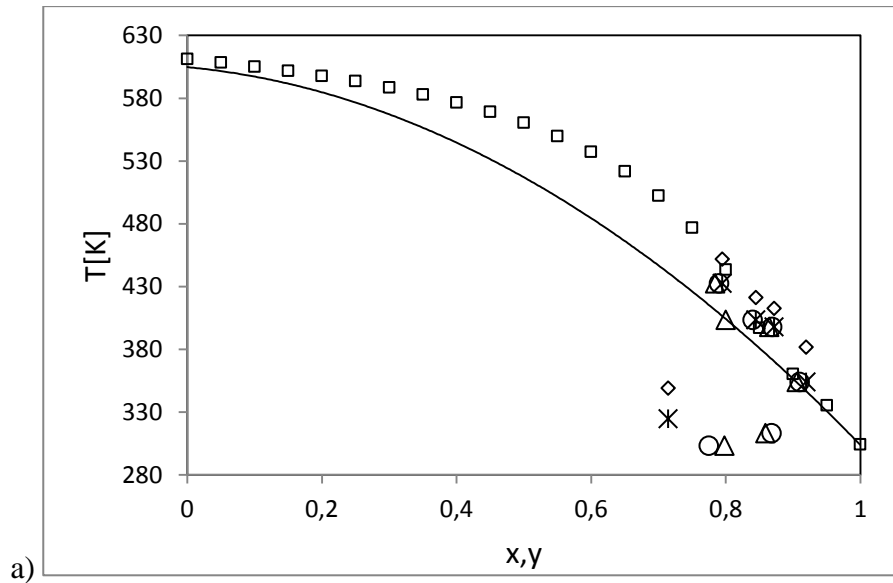
4.1.3. Résultats pour les systèmes binaires contenant alcool

N° 18: Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol (2)CO₂ (1) + C₆H₁₄O (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	611,0	40,51	611,0	40,51	0,7146	349,1	128,5	303,10	0,7980	66,15	0,775	85,51
0,05	599,2	45,95	608,2	46,07	0,9192	381,8	159,8	313,10	0,8590	116,23	0,868	105,32
0,10	597,9	51,56	605,0	52,15	0,8718	412,5	185,6	353,93	0,9057	197,67	0,9099	187,36
0,15	590,5	57,32	601,6	58,82	0,8450	421,3	187,4	397,78	0,8647	220,14	0,8689	210,54
0,20	582,6	64,25	597,7	66,16	0,7949	451,9	181,9	403,39	0,8001	222,48	0,8401	212,71
0,25	574,0	72,33	593,4	74,27	ER%	3,116	0,753	432,45	0,7843	221,37	0,7899	212,98
0,30	564,7	80,56	588,5	83,27				ER%	2,086	15,098	1,4186	8,610
0,35	554,5	89,91	582,9	93,30					ELV de [108] et [109]			
0,40	543,4	100,36	576,5	104,52								
0,45	531,3	113,85	569,0	117,13								
0,50	517,9	128,30	560,3	131,32								
0,55	503,2	144,60	549,8	147,32								
0,60	486,9	161,59	537,2	165,28					Points critiques EXP.			
0,65	469,0	181,01	521,7	185,16					x	T/K	P _c /bar	
0,70	449,4	201,56	502,2	206,37					0,7146	324,6	100,3	
0,75	427,9	221,83	476,9	226,79					0,9192	353,9	160,8	
0,80	404,6	234,33	443,3	239,98					0,8718	397,8	196,3	
0,85	379,9	221,63	397,0	226,86					0,8450	403,4	198,2	
0,90	354,3	184,54	360,2	190,55					0,7949	432,5	201,7	
0,95	328,5	100,43	335,4	105,47					PCE à partir de [108]			
1,00	304,2	73,82	304,2	73,82								
ER%	8,981	7,325	3,011	3,321								

PCE/T_cP_c: [108]; ELV/P_{xy}: [108] et [109]

Tableau 4.18. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire : Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol (2)



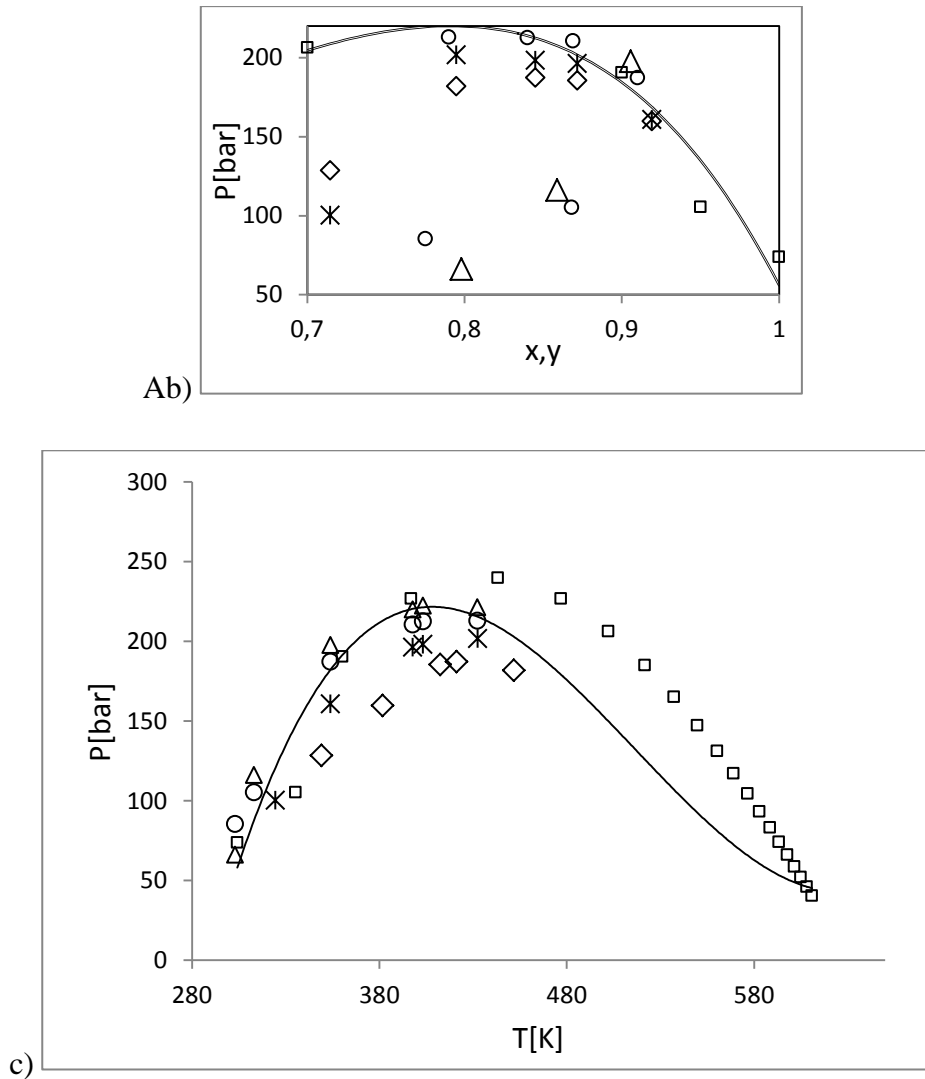
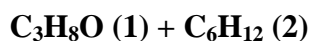


Figure 4.18. Ligne critique de CO_2 (1) + 1-Hexanol (2): a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); Aa), Ab): Agrandissement de la zone; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [108]

N° 19: Propanol (1) + cyclohexane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	553,6	40,21	553,6	40,75	0,1347	548,4	43,24	513,2	0,921	43,94	0,911	44,12
0,05	549,6	40,02	551,2	41,25	0,2593	536,9	44,9	530,2	0,518	43,01	0,509	43,78
0,10	547,5	40,01	548,8	41,73	0,3751	528,7	46,29	547,2	0,161	38,1	0,157	39,43
0,15	545,4	41,46	546,4	42,19	0,4828	522,7	47,04	ER%	2,211	3,379	1,281	2,503
0,20	543,2	41,68	544,0	42,63	0,5834	518,7	47,19		ELV de [110]			
0,25	541,1	41,05	541,6	43,06	0,6775	516,2	47,37					
0,30	538,9	42,11	539,2	43,47	0,7657	514,7	47,59					
0,35	536,7	42,91	536,9	43,86	0,8485	514,4	47,84					
0,40	534,5	43,20	534,5	44,24	0,9265	516,2	47,56					
0,45	532,2	43,10	532,2	44,60	ER%	1,946	1,451		Points critiques EXP.			
0,50	530,0	44,03	529,9	44,94					x	T/K	P/bar	
0,55	527,7	44,71	527,6	45,26					0,1347	538,4	43,24	
0,60	525,4	45,11	525,3	45,58					0,2593	526,9	44,9	
0,65	523,1	45,08	523,1	45,87					0,3751	518,7	45,69	
0,70	520,7	45,10	520,9	46,15					0,4828	512,7	46,04	
0,75	518,4	46,03	518,7	46,42					0,5834	508,7	46,19	
0,80	516,0	46,36	516,6	46,68					0,6775	506,2	46,37	
0,85	513,6	46,67	514,4	46,92					0,7657	504,7	46,56	
0,90	511,2	46,99	512,3	47,16					0,8485	504,4	46,84	
0,95	508,7	47,31	510,3	47,38					0,9265	506,2	47,14	
1,00	508,3	47,60	508,3	47,60					PCE à partir de [94]			
ER%	0,925	2,228	2,895	2,187								

PCE/ $T_c P_c$: [94]; ELV/ Pxy : [110]

Tableau 4.19. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Propanol (1) + cyclohexane (2)

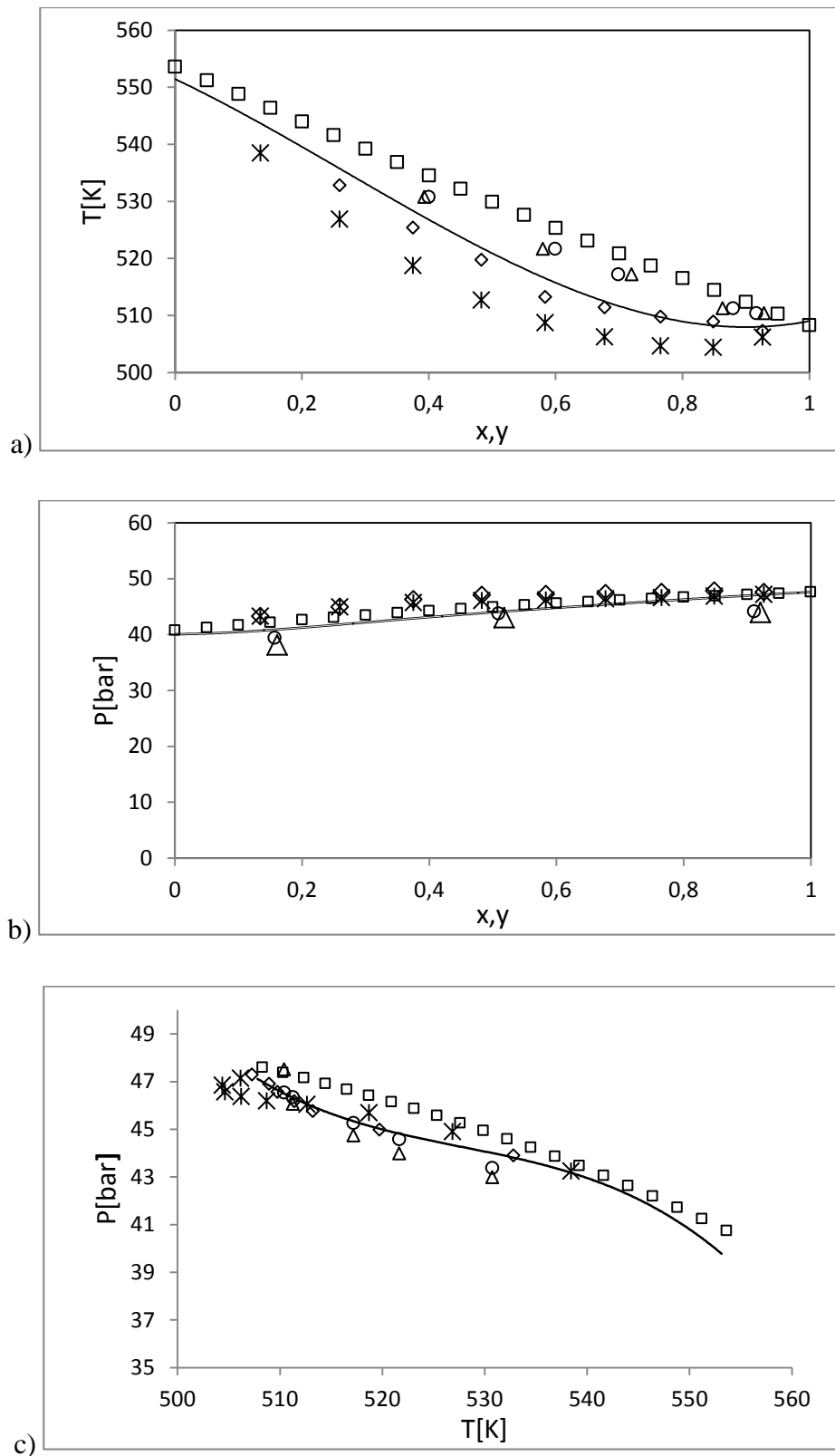
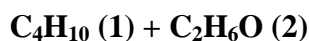


Figure 4.19. Ligne critique de **Propanol (1) + cyclohexane (2)**: a): dans le plan (T, x) ; b): dans le plan (P, x) ; c): dans le plan (P, T) ; (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative; (\circ) : Loi d'échelles; $(-)$: van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [94]

N° 20: n-Butane (1) + Ethanol (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	513,9	61,48	513,9	61,47	0,0828	505,54	59,95	473,1	0,325	53,2	0,330	54,17
0,05	508,0	60,83	510,0	60,45	0,2067	495,71	57,56	452,4	0,508	48,1	0,511	49,05
0,10	502,2	59,24	506,1	59,40	0,2912	488,79	55,67	438,4	0,659	42,5	0,664	43,94
0,15	496,7	58,70	502,1	58,33	0,3941	480,13	53,48	425,2	0,889	36,8	0,894	37,82
0,20	491,3	57,22	498,1	57,24	0,4842	471,34	50,99	ER%	0,893	3,697	0,316	2,193
0,25	486,1	55,81	494,0	56,13	0,6063	460,44	47,93		ELV			
0,30	481,0	53,42	489,9	55,00	0,7112	450,74	45,36		x	T_c/K	P_c/bar	
0,35	476,1	53,10	485,7	53,86	0,8075	441,53	42,97		0,0828	502,13	60,88	
0,40	471,3	51,83	481,4	52,69	0,8997	432,42	40,67		0,2067	490,6	59,59	
0,45	466,7	50,61	477,1	51,51	0,9104	431,34	40,41		0,2912	481,11	58,02	
0,50	462,3	49,44	472,7	50,32	0,9250	430,86	40,01		0,3941	470,44	55,55	
0,55	458,1	46,31	468,3	49,11	0,9394	429,39	39,7		0,4842	460,32	52,74	
0,60	453,8	45,23	463,8	47,89	0,9646	426,81	39,02		0,6063	446,55	48,24	
0,65	449,8	44,18	459,2	46,67	0,9855	424,64	38,53		0,7112	435,42	44,1	
0,70	445,9	43,71	454,6	45,43	ER%	1,754	2,091		0,8075	428,16	41,13	
0,75	442,1	42,12	449,8	44,19					0,8997	425,19	39,51	
0,80	438,5	40,11	445,1	42,95					0,9104	424,99	39,38	
0,85	435,0	40,10	440,2	41,70					0,925	424,89	39,11	
0,90	431,6	39,44	435,3	40,45					0,9394	424,86	38,88	
0,95	428,3	38,57	430,2	39,20					0,9646	424,86	38,51	
1,00	425,1	37,96	425,1	37,95					0,9855	425,04	38,21	
ER%	1,403	2,315	2,541	2,611						PCE		

PCE/ T_cP_c : [50]; ELV/ Pxy : [111]Tableau 4.20. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
n-Butane (1) + Ethanol (2)

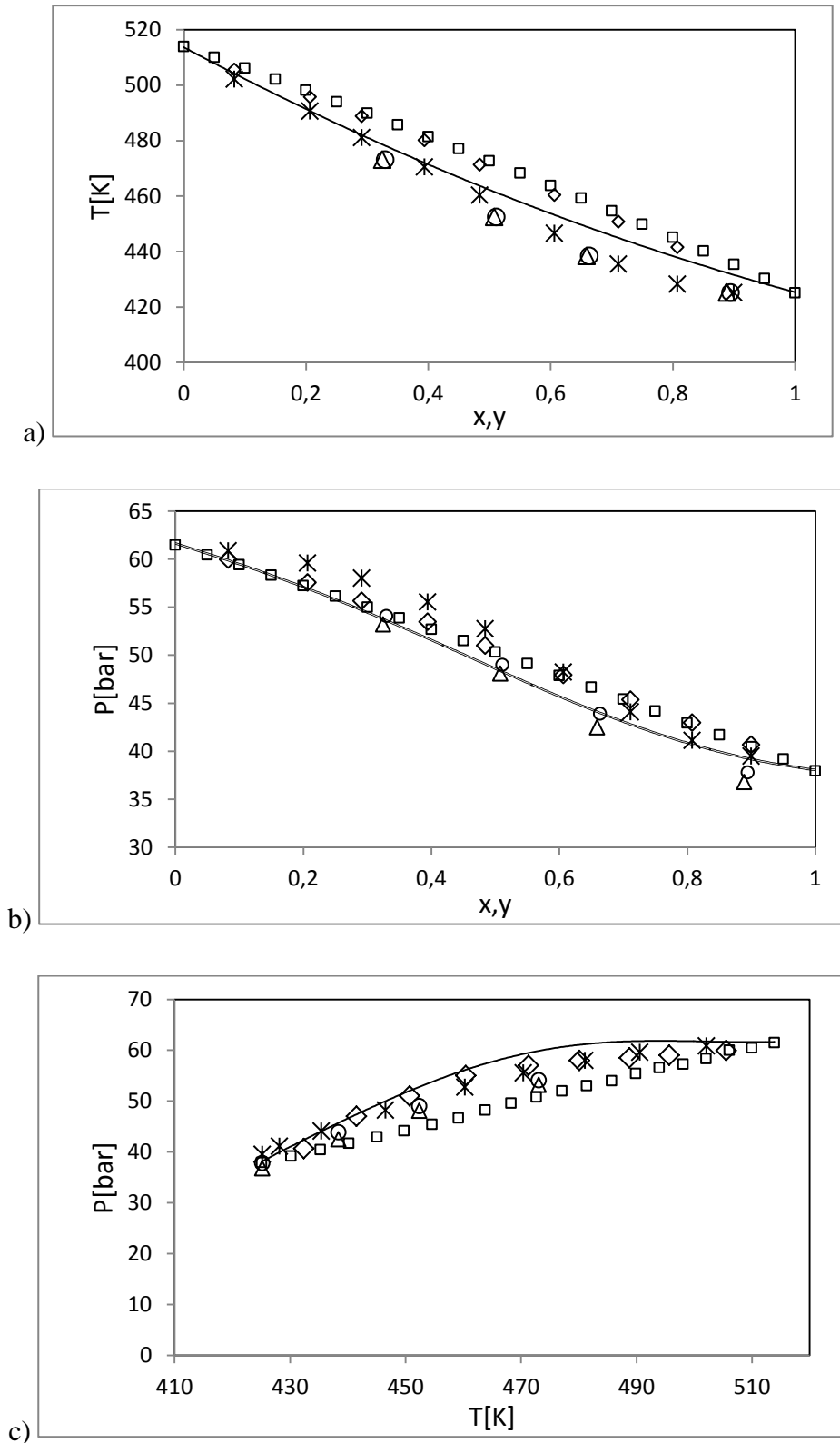
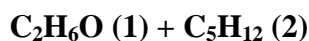


Figure 4.20. Ligne critique de **n-Butane (1) + Ethanol (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P, T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (---) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [50]

N° 21: Ethanol (1) + n-Pentane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	513,9	61,47	513,9	61,47	0,1441	499,0	56,70	500,1	0,118	55,57	0,117	56,39
0,05	509,0	58,93	509,8	59,16	0,1986	495,0	54,54	465,4	0,989	31,59	0,995	32,75
0,10	504,5	56,59	506,7	56,99	0,2544	491,3	52,51	ER%	0,451	0,441	0,494	0,412
0,15	500,5	54,45	503,8	54,95	0,3326	486,8	49,94		ELV de [112]			
0,20	496,9	52,48	501,0	53,04	0,4974	479,4	45,37					
0,25	493,6	50,66	498,4	51,24	0,5830	476,4	42,68					
0,30	490,6	48,97	495,8	49,55	0,6642	474,0	40,69					
0,35	487,9	47,41	493,3	47,96	0,6862	473,4	40,87					
0,40	485,4	45,95	490,1	46,47	0,7716	471,4	38,66		Points critiques EXP.			
0,45	483,2	44,58	488,2	45,06	0,7933	471,1	38,29		x	T_c/K	P_c/bar	
0,50	481,3	43,30	486,1	43,73	0,8703	469,6	36,91		0,1441	498,65	56,64	
0,55	479,5	42,10	484,0	42,48	ER%	1,061	0,591		0,1986	493,69	54,66	
0,60	477,8	40,96	481,8	41,29					0,2544	488,33	52,59	
0,65	476,4	39,89	479,9	40,16					0,3326	481,85	49,88	
0,70	475,1	38,87	478,1	39,1					0,4974	470,44	44,41	
0,75	473,9	37,91	476,2	38,08					0,5830	466,74	42,34	
0,80	472,9	36,99	475,0	37,12					0,6642	464,81	40,53	
0,85	471,9	36,11	473,3	36,2					0,6862	464,50	40,02	
0,90	471,1	35,27	471,7	35,33					0,7716	464,49	38,53	
0,95	470,4	34,47	470,2	34,49					0,7933	464,75	37,89	
1,00	469,7	33,70	469,7	33,7					0,8703	466,21	36,69	
ER%	1,544	2,664	2,684	2,230								

PCE/ T_cP_c : [50]; ELV/ P_{xy} : [112]

Tableau 4.21. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Ethanol (1) + n-Pentane (2)

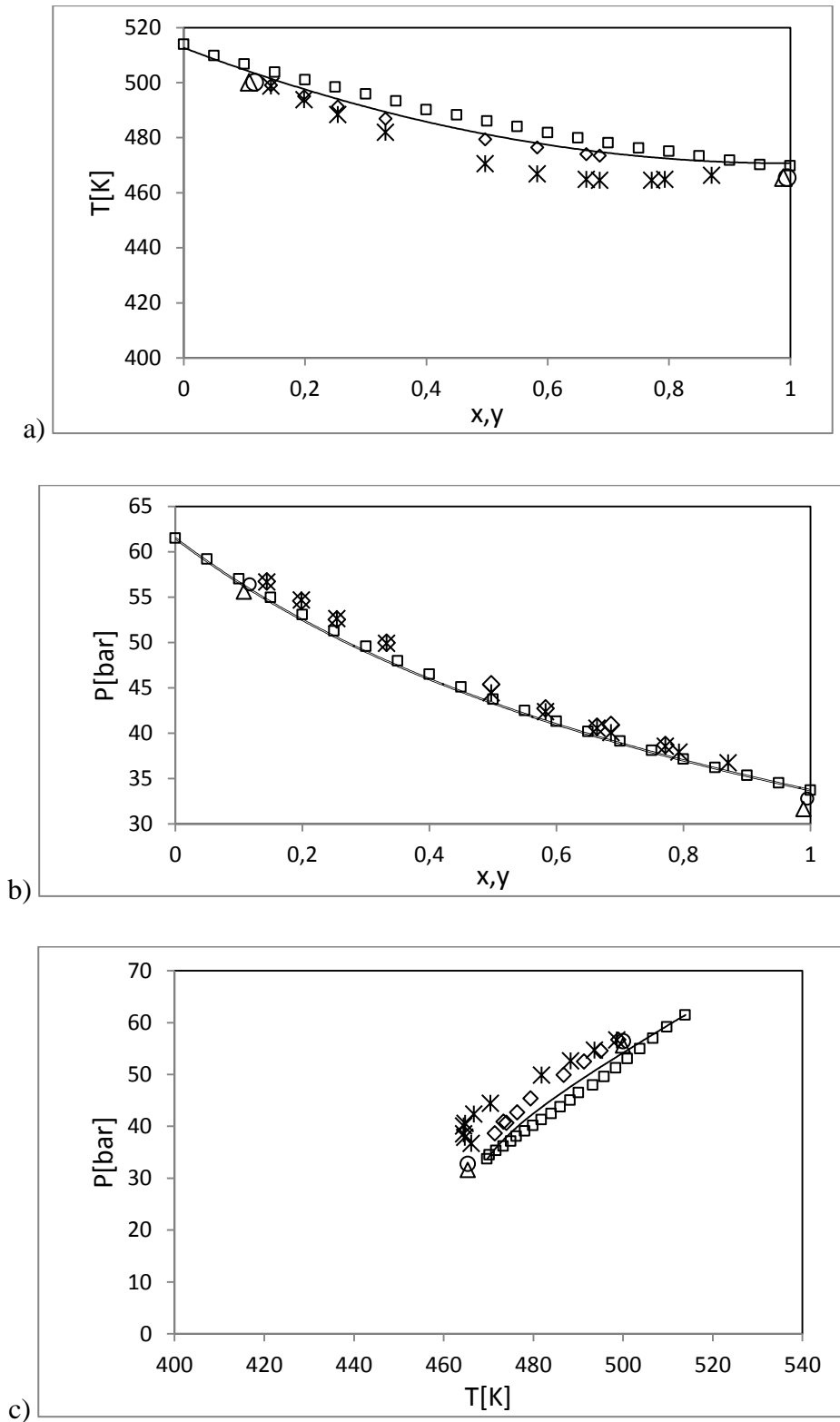
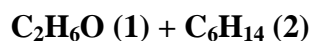


Figure 4.21. Ligne critique de **Ethanol (1) + n-Pentane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (---) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [50]

N° 22: **Ethanol (1) + n-Hexane (2)**

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x _{exp}	Solution analytique-PVT		T _{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T _c	P _c	T _c	P _c		T _c	P _c		x _c	P _c	x _c	P _c
0,00	507,6	30,25	507,6	30,25	0,1042	505,3	32,82					
0,05	506,5	31,11	507,1	31,13	0,2147	503,1	34,99					
0,10	505,4	32,00	506,6	32,04	0,4017	500,2	38,97					
0,15	504,4	32,92	506,1	32,99	0,4997	499,3	41,60					
0,20	503,4	33,88	505,7	33,96	0,6028	499,1	44,48					
0,25	502,5	34,87	505,3	34,98	0,7546	500,9	49,66					
0,30	501,6	35,91	505,0	36,04	0,8974	506,4	55,86					
0,35	500,9	36,99	504,7	37,16	0,9429	509,3	57,77					
0,40	500,2	38,13	504,5	38,32	ER%	1,031	3,547					
0,45	499,7	39,33	504,5	39,55								
0,50	499,3	40,61	504,5	40,85					Points critiques EXP.			
0,55	499,1	41,96	504,6	42,23					x	T _c /K	P _c /bar	
0,60	499,1	43,40	504,8	43,70					0,1042	503,1	33,30	
0,65	499,3	44,96	505,2	45,28					0,2147	498,5	36,08	
0,70	499,9	46,65	505,7	46,99					0,4017	491,6	40,37	
0,75	500,8	48,49	506,5	48,85					0,4997	489,6	42,75	
0,80	502,2	50,52	507,4	50,87					0,6028	489,8	45,14	
0,85	504,1	52,78	508,6	53,11					0,7546	495,0	50,04	
0,90	506,6	55,31	510,1	55,59					0,8974	504,6	56,07	
0,95	509,8	58,19	511,8	58,36					0,9429	508,6	58,30	
1,00	513,9	61,49	513,9	61,48					PCE à partir de [50]			
ER%	1,218	3,931	2,031	3,457								

PCE/T_cP_c: [50]

Tableau 4.22. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Ethanol (1) + n-Hexane (2)

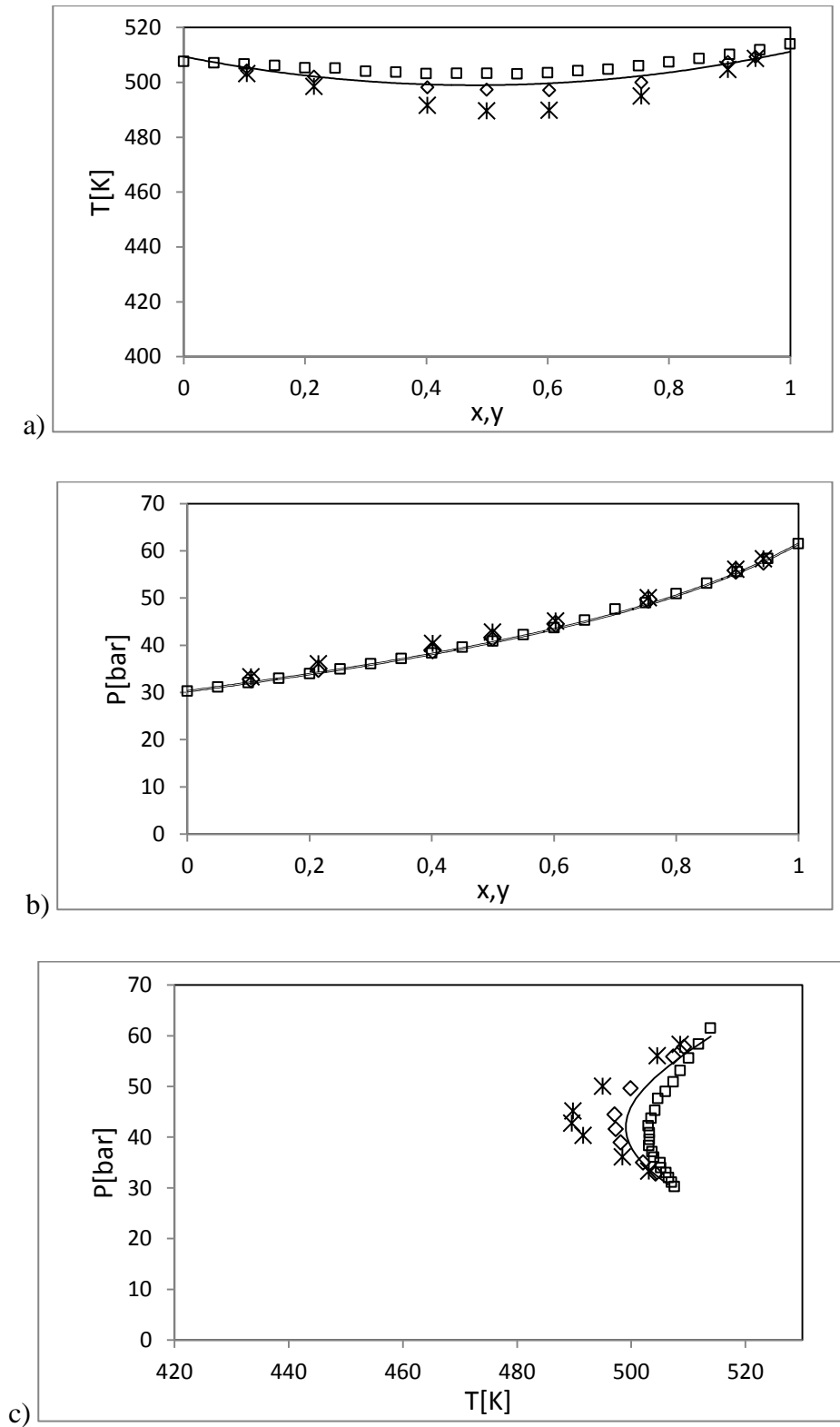


Figure 4.22. Ligne critique de **Ethanol (1) + n-Hexane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P, T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [50]

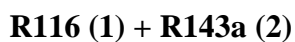
Interprétation

Ce groupe se concentre sur la mise en place de la procédure de calcul des points critiques des mélanges binaire alcoolé. Les points critiques de cinq systèmes binaires ont été calculés par les méthodes proposées. Pour le mélange N° 22(Ethanol(1) +n-Hexane(2)) les données d'équilibre liquide-vapeur(ELV) sont non disponibles. Le comportement de phase pour ces systèmes binaires appartient au type I ou type II selon la classification des diagrammes de phases proposés par CONYNENBURG et SCOTT.

Les plages d'écart de propriétés critiques correspondant aux systèmes de cette famille sont: 0,32 à 2,21% pour la composition critique; 0,92 à 8,98% pour la température critique ; et 0,41 à 15,11% pour la pression critique. Les écarts moyens entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles sont: 1,13% et 4,92% pour la méthode de volatilité relative, 0,71% et 3,54% pour la méthode des lois d'échelles pour la composition et la pression critiques respectivement, 3,35% et 3,89% pour la méthode de POOLEN, 1,78% et 1,69% pour le modèle mathématique(PVT) et 2,63% et 2,76% pour le modèle thermodynamique(PR) pour la température et la pression critiques respectivement.

Les Figures 4.19 à 4.22 montrent une représentation acceptable des lieux des points critiques calculés par rapport aux données expérimentales avec des écarts un peu élevé comparant aux deux groupes précédents. Le modèle mathématique donne des résultats assez proches des valeurs expérimentales.

4.2. Systèmes binaires d'hydrofluorocarbures

N° 23: Hexafluoroéthane(1)+1, 1,1-Trifluoroéthane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	346,3	37,59	345,85	37,61	0,05	344,3	39,32	293,23	0,821	31,58	0,825	31,27
0,05	343,3	38,10	342,42	37,80	0,20	331,9	40,11	298,17	0,741	32,87	0,746	32,51
0,10	340,2	38,60	340,96	37,80	0,35	322,9	39,16	308,38	0,532	35,18	0,535	35,53
0,15	337,1	38,90	337,47	37,70	0,80	299,8	33,24	318,34	0,360	36,73	0,366	37,24
0,20	333,9	39,00	334,80	37,50	0,85	297,7	32,56	328,18	0,242	37,51	0,247	38,07
0,25	330,6	39,00	332,42	37,40	0,90	296,5	32,01	ER%	0,818	1,304	0,144	2,603
0,30	327,3	38,90	329,60	37,10	0,95	294,6	31,54		ELV à partir de [113]			
0,35	323,9	38,60	327,00	36,80	ER%	0,121	0,666					
0,40	320,6	38,10	324,10	36,60								
0,45	317,2	37,50	321,20	36,30								
0,50	313,9	36,80	318,00	35,80								
0,55	310,7	36,00	315,20	35,50								
0,60	307,6	35,20	312,40	35,00					Points critiques EXP.			
0,65	304,7	34,40	310,00	34,50					x	T_c/K	P_c/bar	
0,70	302,0	33,50	307,30	34,00					0,05	343,3	38,10	
0,75	299,6	32,80	304,30	33,50					0,20	333,9	39,00	
0,80	297,5	32,10	302,00	32,90					0,35	323,9	38,60	
0,85	295,7	31,50	300,10	32,40					0,80	297,5	32,10	
0,90	294,4	31,00	297,59	31,80					0,85	295,7	31,50	
0,95	293,5	30,70	294,81	31,10					0,90	294,4	31,00	
1,00	293,0	30,42	293,02	30,48					0,95	293,5	30,70	
ER%	0,878	1,105	0,293	0,776						PCE		

PCE/ $T_c P_c$ et ELV/ P_{xy} : [113]

Tableau 4.23. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :

Hexafluoroéthane(1) +1, 1, 1-Trifluoroéthane (2)

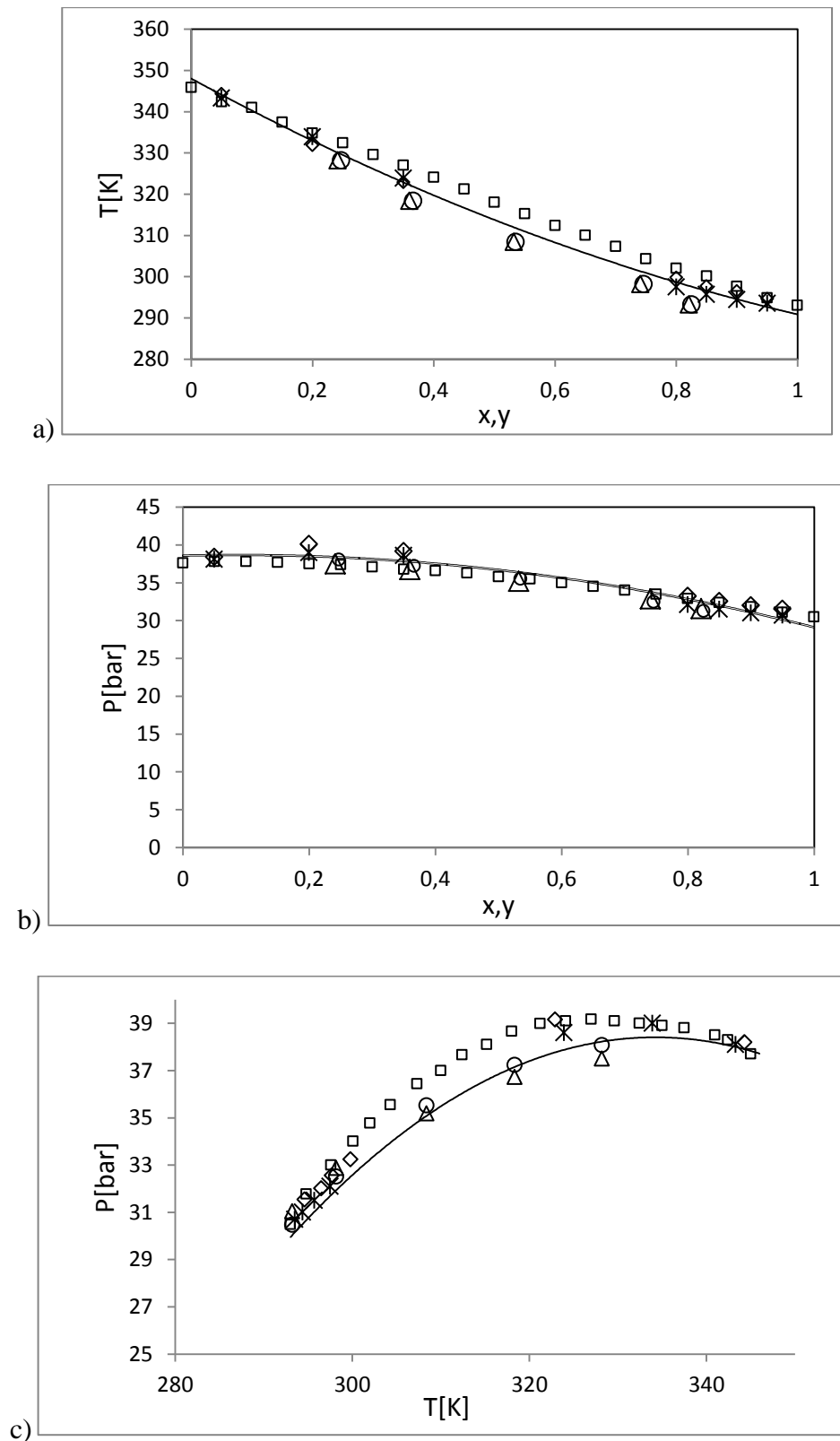
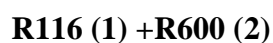
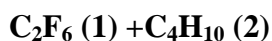


Figure 4.23. Ligne critique de **Hexafluoroéthane(1) + 1, 1,1-Trifluoroéthane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; ($-$) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [113]

N° 24: Hexafluoroéthane (1) + n-Butane (2)

x	Corrélation de POOLEN		Modèle de PR		x_{exp}	Solution analytique-PVT		T_{exp}	Volatilité relative		Loi d'échelles	
	T_c	P_c	T_c	P_c		T_c	P_c		x_c	P_c	x_c	P_c
0,00	425,2	38,0	425,2	38,0	0,1	411,3	42,4	294,2	0,950	29,8	0,953	30,1
0,05	418,5	40,2	415,5	39,2	0,2	397,9	46,1	296,2	0,925	30,7	0,929	29,8
0,10	413,8	42,4	410,3	41,4	0,3	382,3	48,8	308,2	0,799	33,5	0,802	33,7
0,15	404,7	44,3	401,7	43,3	0,4	367,9	48,9	323,2	0,688	38,2	0,690	37,6
0,20	399,3	46,1	396,9	45,1	0,5	351,0	47,8	ER%	0,518	0,806	0,284	0,312
0,25	389,2	47,9	386,2	46,9	0,6	336,5	44,5		ELV à partir de [114]			
0,30	383,9	48,5	381,9	47,5	0,7	323,3	40,6					
0,35	373,1	48,7	370,1	47,7	0,8	311,1	36,5					
0,40	368,9	48,9	365,9	47,9	0,9	300,0	32,8					
0,45	358,4	47,5	355,4	46,5	ER%	0,277	0,823		Points critiques EXP.			
0,50	353,5	47,0	350,0	46,0					x	T_c/K	P_c/bar	
0,55	343,8	45,2	340,8	44,2					0,1	413,30	42,36	
0,60	338,5	43,5	335,5	42,5					0,2	399,89	46,09	
0,65	330,9	41,3	327,9	40,3					0,3	384,91	48,53	
0,70	325,8	39,6	322,3	38,6					0,4	368,88	48,89	
0,75	318,6	37,1	315,6	36,1					0,5	353,00	46,96	
0,80	313,2	35,8	310,1	34,8					0,6	338,46	43,50	
0,85	307,2	34,4	304,2	33,4					0,7	325,30	39,57	
0,90	302,1	32,6	299,0	31,6					0,8	313,05	35,78	
0,95	294,8	30,5	294,8	31,1					0,9	302,03	32,64	
1,00	293,1	30,4	293,1	30,4					PCE de [114]			
ER%	0,261	0,645	0,732	1,99								

PCE/ $T_c P_c$ et ELV/ P_{xy} : [114]Tableau 4.24. Résultats calculés et écarts relatifs des différents modèles : système binaire :
Hexafluoroéthane (1) + n-Butane (2)

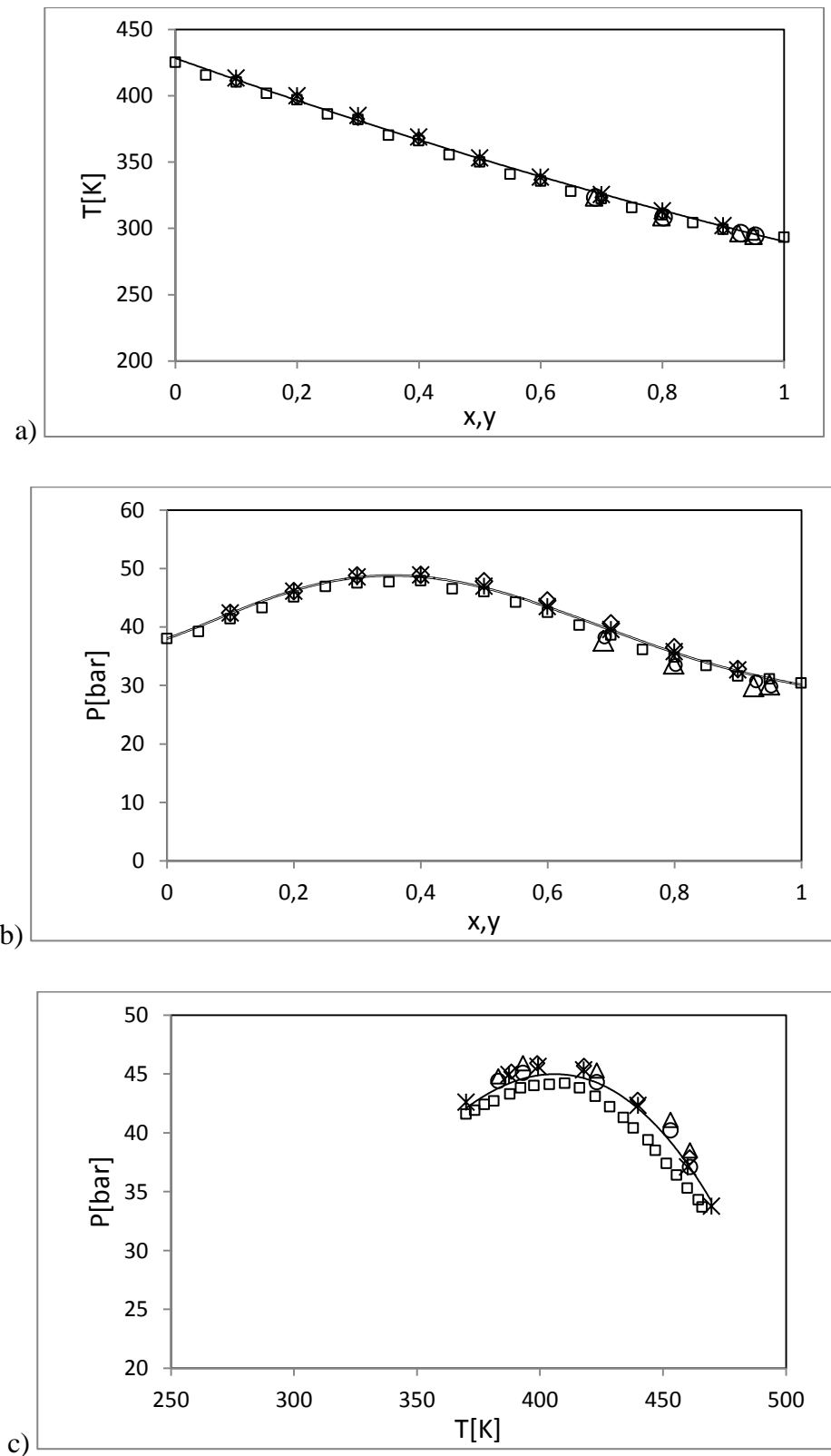


Figure 4.24. Ligne critique de **Hexafluoroéthane (1) + n-Butane (2)**: a): dans le plan (T, x); b): dans le plan (P, x); c): dans le plan (P,T); (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : Volatilité relative ; (\circ) : Loi d'échelles; (---) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [114]

Interprétation

Le comportement pour ces systèmes contenant Hydrofluorocarbures (HFC) est presque le même que celle de la première famille (systèmes contenant les alcanes), qui appartiennent au comportement en phase de type I. tous les résultats de ce type de mélanges sont similaires à celles de ces deux dernières binaires classées ci-dessus.

Les plages d'écart de propriétés critiques correspondant aux systèmes de cette famille sont: 0,14–0,82% pour la composition critique; 0,12 à 1,19% pour la température critique ; et 0,31-2,78% pour la pression critique. Les écarts moyens entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles sont: 0,29% et 1,07% pour la méthode de volatilité relative, 0,14% et 0,98% pour la méthode des lois d'échelles pour la composition et la pression critiques respectivement, 0,55% et 0,91% pour la méthode de POOLEN, 0,23% et 0,78% pour le modèle mathématique(PVT) et 0,34% et 0,81% pour le modèle thermodynamique(PR) pour la température et la pression critiques respectivement.

Ces écarts ainsi que les Figures 4.23 et 4.24 montrent pour ce genre des mélanges une bonne représentation des lieux des points critiques calculés par rapport aux données expérimentales (d'autres dans l'annexe F). De plus, le modèle mathématique puis le modèle thermodynamique donnent des résultats très proches des valeurs expérimentales.

4.3. Tableau global de comparaison des résultats pour chaque famille

Le tableau 4.25 donne les écarts relatifs de chaque système binaire pour chaque famille suivant les méthodes de calcul. Le mélange N° 18(CO₂(1) + Hexanol(2)) n'est pas classé dans le deuxième groupe (mélange avec CO₂) mais dans le troisième groupe (contenant alcool) à cause de leur comportement en phase de type II, on le considère comme les autres mélanges alcoolés, sauf que leurs écarts relatifs sont un peu élevés.

Afin de reproduire le plus précisément possible les comportements thermodynamiques des systèmes binaires, les modèles de calculs ont été étendus aux autres groupes (systèmes binaires d'hydrofluorocarbure).

Mélange N°	ΔX %		ΔT %			ΔP %				
	Volatilité relative	Loi d'échelle	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	modèle EOS (PR)	Volatilité relative	Loi d'échelle	Corrélation de POOLEN	Solution analytique	Modèle EOS (PR)
1^{ème} famille : Mélanges binaires des hydrocarbures (HC)										
1	0,640	0,241	0,34	0,19	0,25	1,91	0,22	1,30	0,21	0,78
2	0,460	0,280	0,28	0,21	0,11	2,74	1,22	1,21	1,07	0,91
3	0,091	0,082	0,63	0,01	0,03	2,05	1,87	3,84	0,07	0,18
4	0,266	0,022	0,21	0,85	0,04	1,15	0,61	0,21	1,73	0,17
5	/	/	0,01	0,05	0,01	/	/	0,39	0,19	0,63
6	1,081	0,972	1,55	0,88	0,47	1,04	1,02	3,06	0,95	0,47
7	0,384	0,352	0,29	0,03	0,04	0,83	0,79	0,79	0,17	0,18
8	0,24	0,13	1,01	0,24	1,30	0,30	0,28	1,06	0,30	2,03
9	/	/	0,52	0,19	0,06	/	/	0,52	1,58	0,59
10	/	/	0,07	0,35	0,08	/	/	0,61	1,73	0,73
11	/	/	0,05	0,08	0,05	/	/	0,03	1,89	1,56
12	/	/	0,31	0,26	0,28	/	/	1,12	0,80	0,81
13	/	/	0,64	0,44	0,47	/	/	1,71	0,44	1,71
ERM	0,23	0,16	0,45	0,29	0,24	0,77	0,46	1,22	0,85	0,83
2^{ème} famille : Mélanges binaires contient le CO2										
14	0,478	0,150	0,69	0,37	0,57	2,34	1,73	2,73	1,79	1,97
15	0,124	0,111	1,07	0,20	0,39	1,98	1,71	5,08	1,26	1,38
16	0,501	0,153	2,95	1,59	0,32	2,88	1,03	3,46	0,79	1,81
17	0,145	0,129	0,66	1,38	2,14	2,95	2,78	1,91	2,02	2,14
ERM	0,31	0,14	1,34	0,88	0,85	2,53	1,81	3,29	1,46	1,83

3 ^{ème} famille : Mélanges binaires contient les alcools										
18	2,086	1,419	8,98	3,12	3,01	15,11	8,61	7,32	0,75	3,32
19	2,211	1,281	0,92	1,95	2,89	3,38	2,50	2,23	1,45	2,19
20	0,893	0,316	1,40	1,75	2,54	3,69	2,19	2,31	2,09	2,61
21	0,451	0,494	1,54	1,06	2,68	0,44	0,41	2,66	0,59	2,23
22	/	/	3,93	1,03	2,03	/	/	3,94	3,55	3,46
ERM	1,13	0,71	3,35	1,78	2,63	4,92	3,54	3,89	1,69	2,76
Exemples hors familles : Hydrofluorocarbures (HFC)										
23	0,818	0,144	0,88	0,12	1,19	1,30	2,60	1,19	0,67	2,78
24	0,518	0,284	0,26	0,28	0,73	0,81	0,31	0,64	0,82	1,99
ERM	0,29	0,14	0,55	0,23	0,34	1,07	0,98	0,91	0,78	0,81

Tableau 4.25. Tableau global des écarts relatifs des résultats pour chaque famille

ERM : Ecart Relatifs Moyen ; $ERM = \frac{1}{N} \sum ER$ tel que N est le nombre de mélanges pour chaque famille. Il est à noter que lors du calcul de l'erreur ERM des Hydrofluorocarbures (HFC), nous avons pris en compte les mélanges mentionnés ci-dessus au début du chapitre.

4.4. Lignes critiques de quelques ensembles des mélanges

Dans ce paragraphe, nous donnons quelques figures qui représentent des lignes critiques dans la projection (T, P) résultante grâce à l'application de nos modèles, en utilisant la solution analytique et parfois le modèle PR pour les points et les corrélations de POOLEN pour les lignes continuées, de certains mélanges fréquemment utilisés dans les domaines de l'industrie chimique et pétrolière (CO₂(1) +, n-butane(1) +, n-hexane(1) +, méthane(1) +, n-propane(1) + et éthane(1) +). Les températures et les pressions dans cette partie sont en [°R] et [psi] respectivement.

Ces lieux des points critiques représentés sur les figures 4.25 à 4.31 sont prédits avec une bonne précision et avec un bon raccord avec les résultats obtenus par ORTIZ [97]. En plus La figure 4.31 illustre la qualité et l'approchement des modèles thermodynamiques basé sur la méthode de HEIDEMANN et KHALIL et celle de la solution analytique.

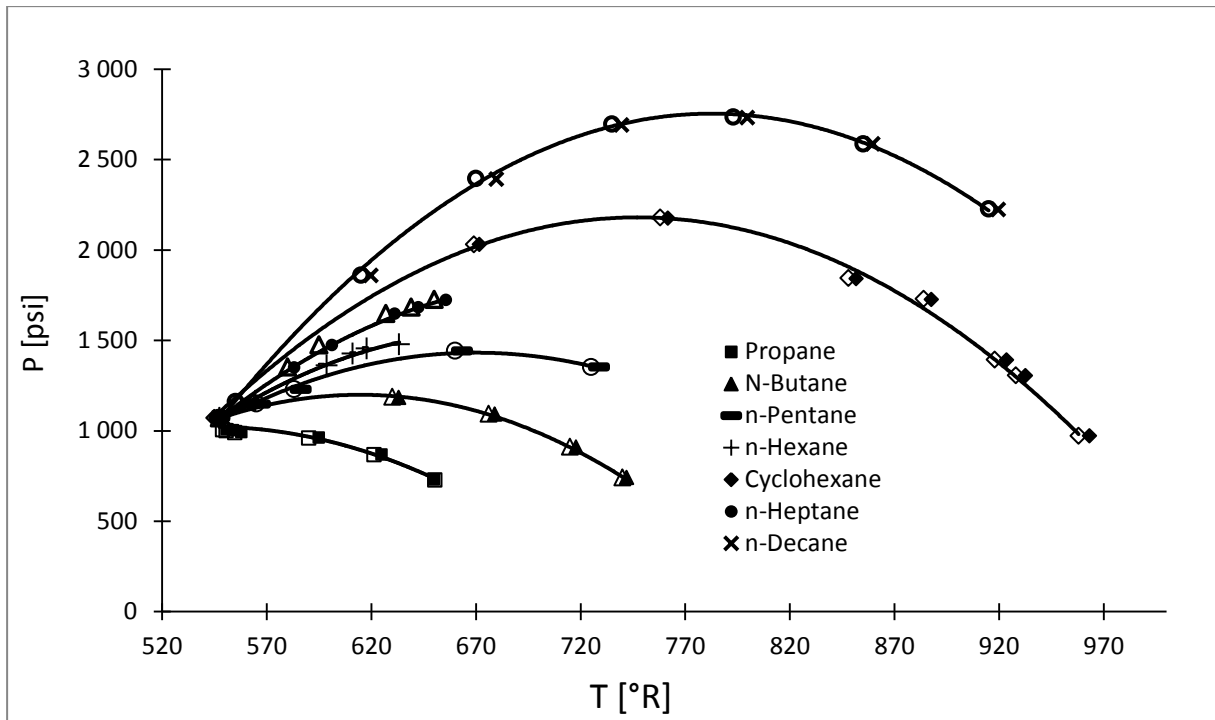


Figure 4.25. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires de dioxyde de carbone (CO_2) : symbole vide : ORTIZ [97]

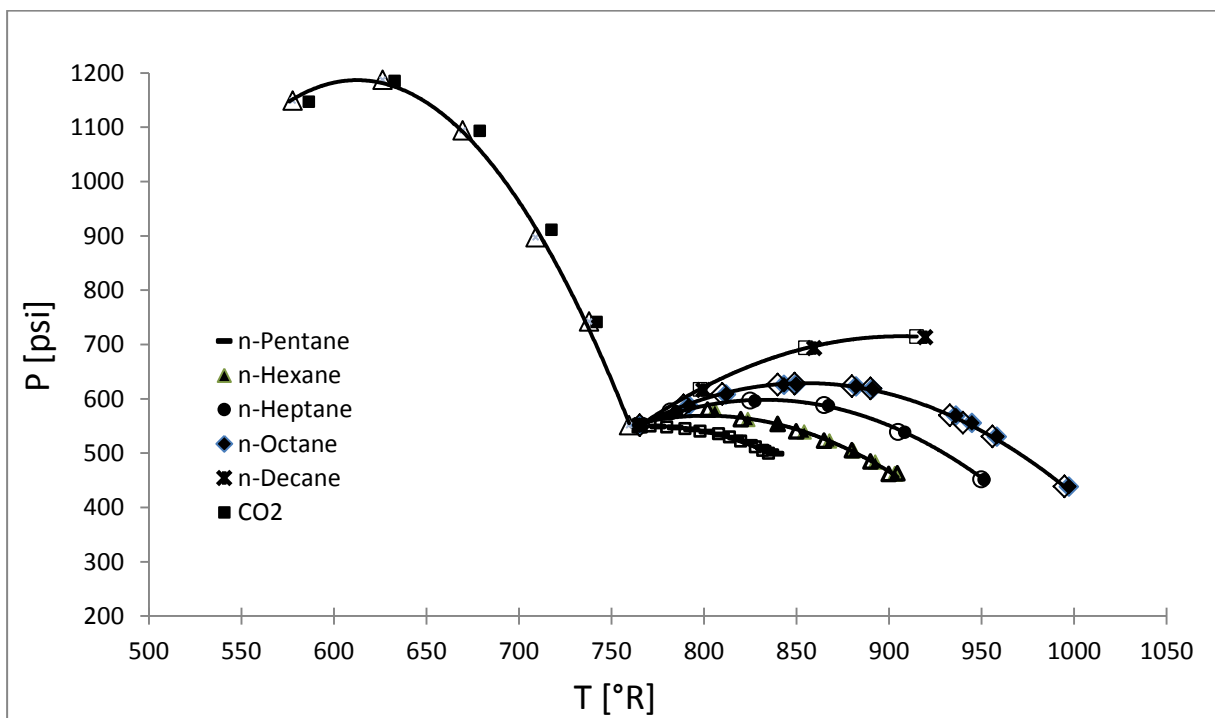


Figure 4.26. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires de n-butane (C_4H_{10}) : symbole vide : ORTIZ [97]

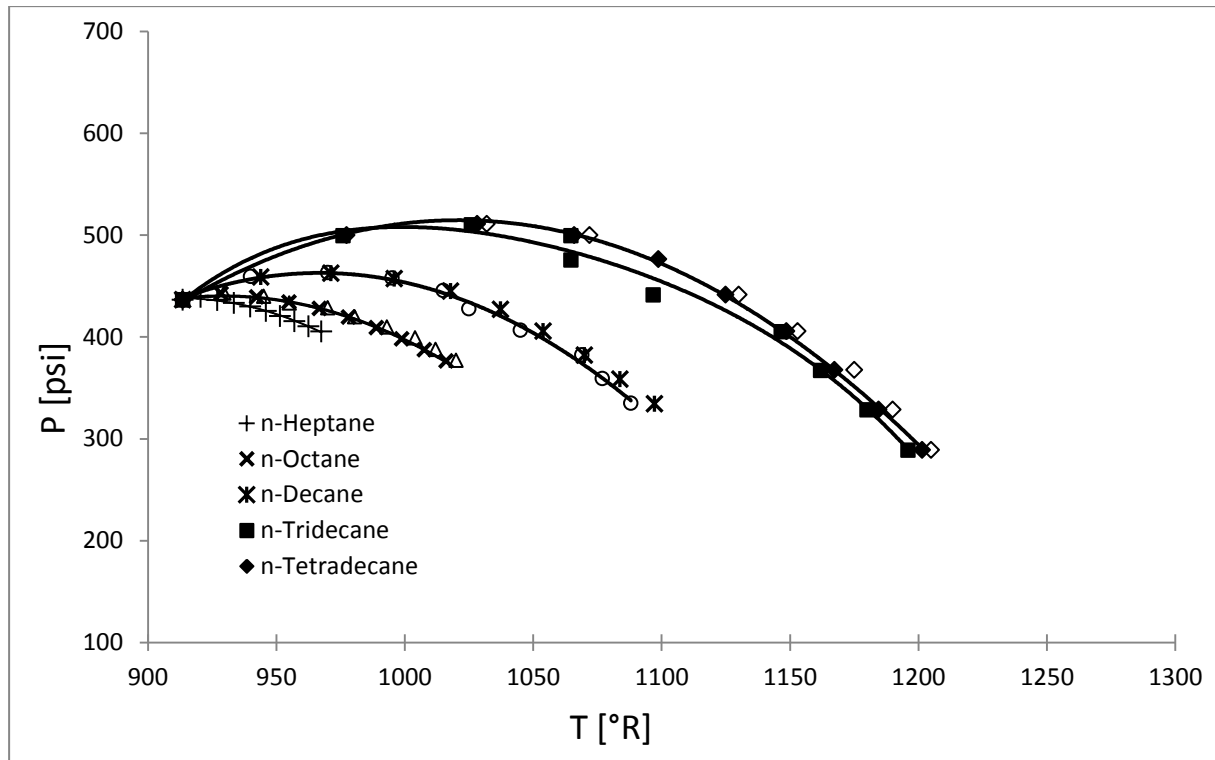


Figure 4.27. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires de n-hexane (C_6H_{14}) : symbole vide : ORTIZ [97]

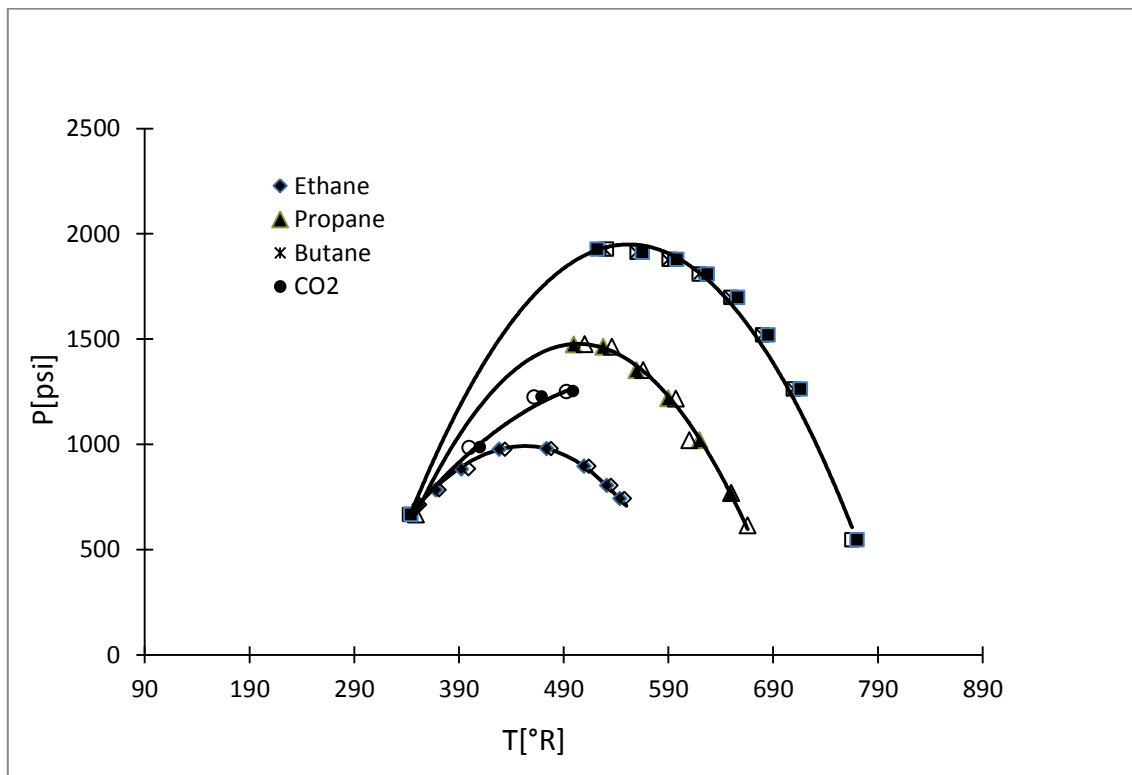


Figure 4.28. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires de méthane (CH_4) : symbole vide : ORTIZ [97]

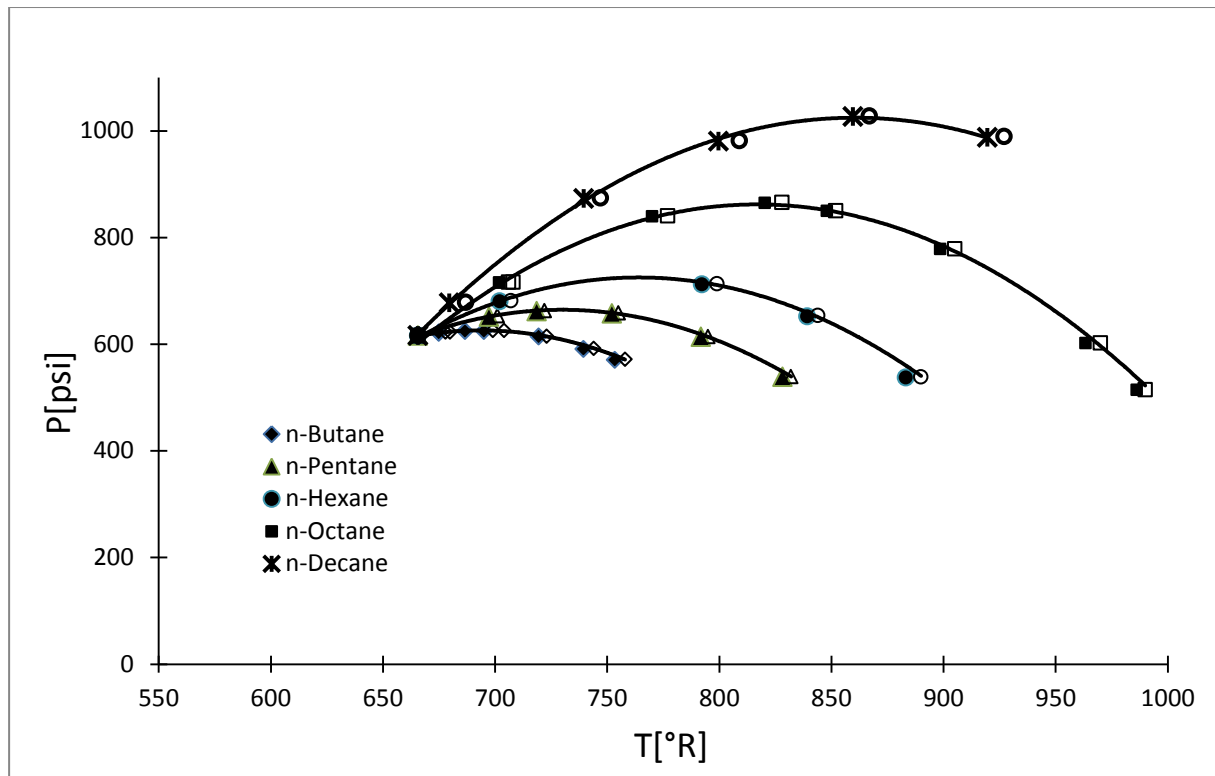


Figure 4.29. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires de n-propane (C_3H_8) : symbole vide : ORTIZ [97]

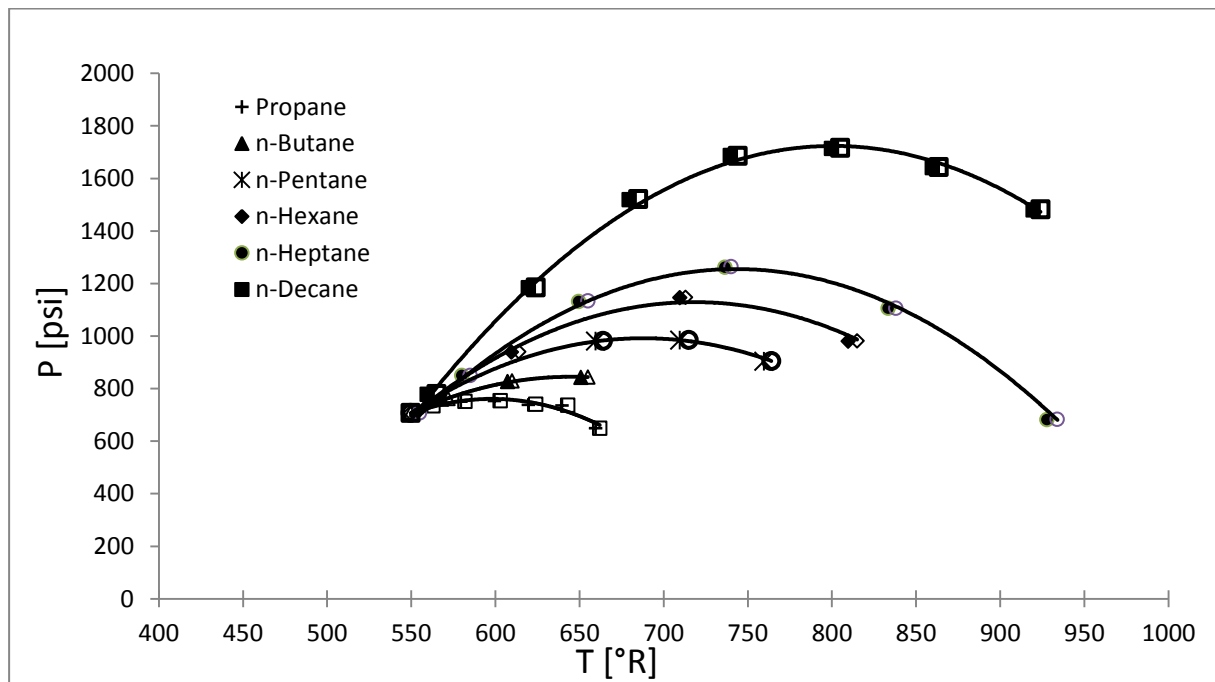


Figure 4.30. Lignes critiques et prédiction des résultats de T_c et P_c pour les mélanges binaires d'éthane (C_2H_6) : symbole vide : ORTIZ [97]

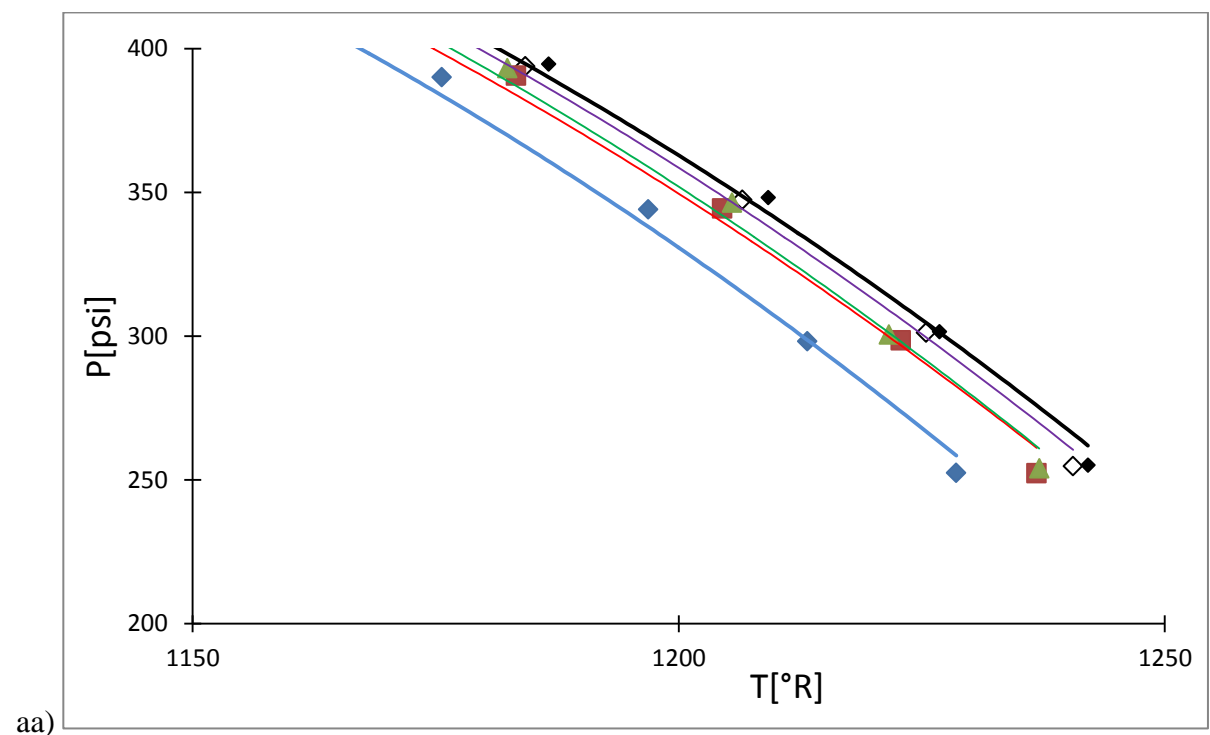
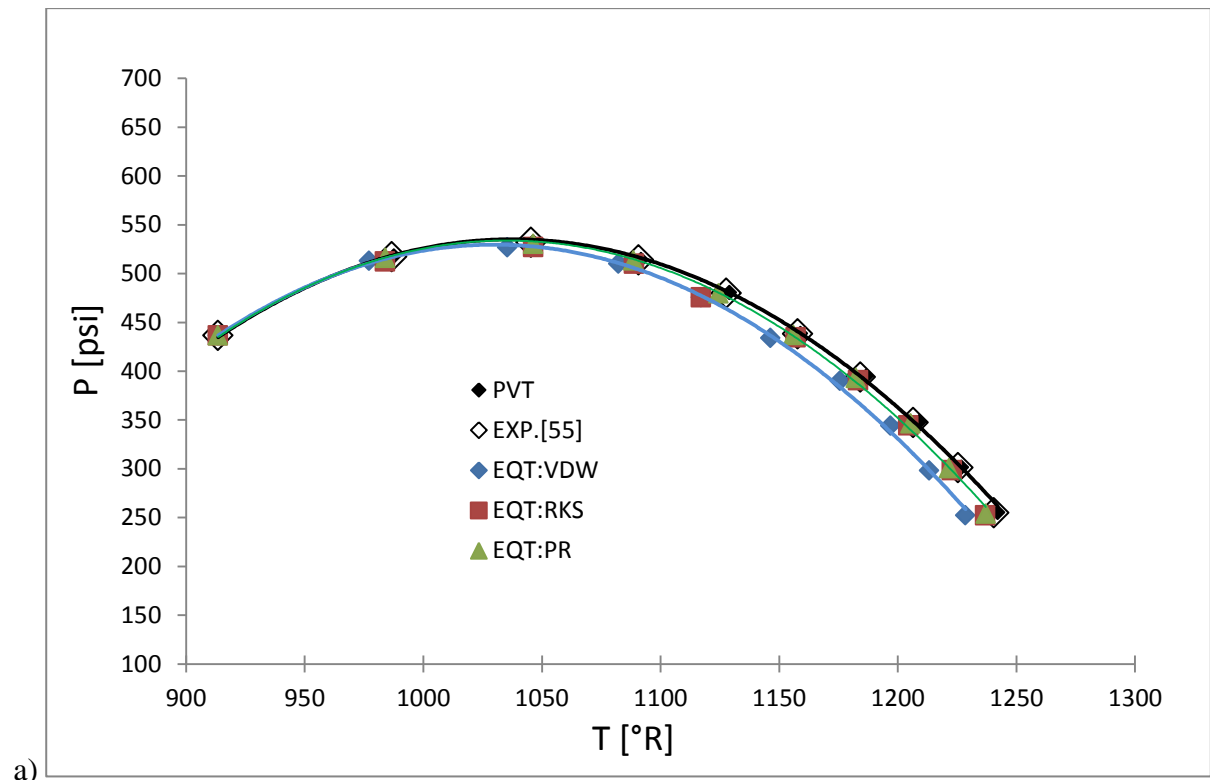


Figure 4.31. a), Aa): Lignes critiques et prédiction de T_c et P_c par les modèles thermodynamiques et la solution PVT pour le binaire n-Hexane +n-Tétradécane : — : vdW; — : RKS; — : PR; — : PVT; — : Expérimentale

Conclusion

La détermination des points critiques des mélanges binaires a été étudiée avec cinq méthodes différentes. Deux approches sont basées sur les données expérimentales ELV pour déterminer x_c et P_c , une approche basée sur les données expérimentales PCE pour la détermination de T_c et P_c , et deux modèles de calcul utilisent PCE comme référence pour comparer les températures et les pressions calculées. Les résultats sont tabulés et illustrés graphiquement et comparés aux données expérimentales avec la littérature. Nous avons étudié plus de cinquante systèmes binaires qui contiennent les alcanes, CO_2 et les alcools.

Les résultats pour les différents systèmes sont bien déterminés utilisant ces méthodes, et sont en accord avec les valeurs expérimentales, où on remarque que les erreurs relatives sont très petites sauf dans certains systèmes alcoolés (volatilité). Il y'a aussi une bonne présentation des points critiques ainsi que les lignes critiques dans la projection Pression-Température: (P, T).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, on a exploité des procédés de calcul pour la détermination des lieux des points critiques pour les systèmes binaires, ainsi que la comparaison entre les différentes méthodes utilisées.

Chapitre II a donné une vue d'ensemble sur les méthodes utilisées pour calculer et déterminer les propriétés thermodynamiques, notamment les coordonnées critiques (x_c , T_c , P_c).

Les lignes critiques, construites à partir des points critiques, des mélanges binaires sélectionnés dans cette thèse ont été étudiées par cinq méthodes après avoir sélectionné le modèle de Peng-Robinson (PR). Dans la première étape, nous avons utilisé des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur (ELV) de type $PTxy$ pour déterminer les coordonnées critiques x_c et P_c , il s'agit de la méthode de volatilité relative et la méthode de loi d'échelles. Dans la seconde, nous avons aussi utilisé des données expérimentales mais cette fois concernant les points critiques (PCE) de type $P_c T_c x_c$ pour les trois autres méthodes : méthode de van POOLEN, modèle de PR et la solution analytique (PVT) pour déterminer les coordonnées T_c et P_c . Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont généralement très bons.

Nous avons étudié différents systèmes binaires divisés en trois groupes : mélanges des alcanes, avec dioxyde de carbone et avec alcool. En globale, les intervalles des écarts sont de 0,16 à 1,22 % pour les mélanges binaires des hydrocarbures, de 0,14 à 3,29 % pour les mélanges binaires contiennent le CO_2 et de 0,71 à 4,92% pour les mélanges binaires contiennent les alcools. On peut également souligner l'homogénéité des résultats obtenus puisque les écarts sont du même ordre de grandeur. Ensuite et dans le cadre de plus élargir le domaine d'application de ces modèles, nous avons testé avec succès et avec une grande précision sur d'autres types de mélanges binaires de type I et de type II, il s'agit de mélanges avec les hydrofluorocarbures (HFC) où l'intervalle des erreurs est 0,14-1,07%. On constate que la température critique est bien prédite que la pression critique. Dans bien des cas, les résultats obtenus sur ces mélanges sont meilleurs que ceux obtenus avec quelques études trouvées dans littératures.

Enfin et d'après ces résultats obtenus, on peut dire qu'il y a une méthodologie robuste et une bonne capacité à la détermination des points critiques dans les différents mélanges

binaires par les méthodes proposées dans cette étude, et par conséquent, les recommandations suivantes sont suggérées pour une étude complémentaire:

- L'étude devrait être étendue aux systèmes de fluides de types II, III et IV.
- L'étude devrait être étendue aux mélanges ternaires.
- La précision peut être améliorée en changeant, par exemple, l'équation d'état utilisée, les fonctions objectives, les règles de mélanges utilisées...

Bibliographie

Bibliographie

- [1] R.B. GRIEVES, G.THODOS, The critical temperatures and pressures of binary systems: hydrocarbons of all types and hydrogen, *AIChE* 6 (1960): 561-566
- [2] T. C. BOBERG, R. R. WHITE, Prediction of Critical Mixtures. Use of Mathematical Representations for Molar Free Energy of Mixing, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 1(1962): 40-45
- [3] R. R. SPEAR, R. L. ROBINSON, JR., K.-C. CHAO, Critical States of Ternary Mixtures and Equations of State, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 10 (1971): 588-592
- [4] A. S. TEJA, J. S. ROWLINSON, The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures — IV. Critical and azeotropic states, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973): 529-538
- [5] A.S.TEJA, H.W. KROPHOLLER, Critical states for mixtures in which azeotropic behavior persists in the critical region, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975): 435-436
- [6] U. DEITERS, G. M. SCHNEIDER, Fluid mixtures at high pressures. Computer calculations of the phase equilibria and the critical phenomena in fluid binary mixtures from the Redlich–Kwong equation of state, *Phys. Chem.* 80 (1976): 1316–1321
- [7] R.L. HURLE, L. S. TOCZYLKIN , C. L. YOUNG, Theoretical Prediction of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixtures: Comparison With Upper Critical Solution Temperatures for Perfluoromethylcyclohexane + Hydrocarbons, *J. Chem. Soc.* 73 (1977): 613-617
- [8] R. ENICK, G. D. HOLDER, B. I. MORSI, Critical and Three Phase Behavior in the Carbon Dioxide/Tridecane System, *Fluid Phase Equilibria* 22 (1985): 209-224
- [9] N.R. NAGARAJAN, A.S. CULLICK, A. GRIEWANK, New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part II. Critical point calculations, *Fluid. Phase Equilibria* 62 (1991): 211-223

- [10] F. MUNOZ, E. H. CHIMOWITZ, Critical Phenomena in Mixtures. I. Thermodynamic Theory for the Binary Critical Azeotropic, *J. Chem. Phys.* 99 (1993): 5438-5449
- [11] R. STOCKFLETH, R. DOHRN, An algorithm for calculating critical points in multicomponent mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria* 145 (1998): 43–52
- [12] L.Z. BOSHKOV, L.V. YELASH, Closed-loops of Liquid-Liquid Immiscibility in Binary Mixtures Predicted from the Redlich-Kwong Equation of State, *Fluid Phase Equilibria* 141 (1997): 105-112
- [13] R. A. HEIDEMANN, The Criteria for Thermodynamic Stability, *AIChE Journal* 21 (1975): 824-826
- [14] R. A. HEIDEMANN, Computation of High Pressure Phase Equilibria, *Fluid Phase Equilibria* 14 (1983): 66-78
- [15] L.E. BAKER, K. D. LUKS, Critical Points and Saturation Pressure Calculations for Multicomponent Systems, *Soc. Pet. Eng. Journal* 20 (1980):15-24
- [16] K.D. LUKS, E.A. TUREK, L. E. BAKER, Calculation of Minimum Miscibility Pressure, *SPE Res. Eng. Journal* 2 (1987): 501-506
- [17] G.L. ROCHOCZ, M. CASTIER, S.I. SANDLER, Critical point calculations for semi-continuous mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 139 (1997): 137-153
- [18] P.L. CHUEH, J.M. PRAUSNITZ, Vapour Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes and Pressures of Non-polar Mixtures, *AIChE Journal* 13 (1967):1107 -1113
- [19] A. KREGLEWISKI, W. B. KAY, Critical constant of conformed mixtures, *J. Phys. Chem.* 73 (1969): 3359-3366
- [20] C.C. LI, Critical Temperature Estimation for Simple Mixtures, *Can. J. Chem. Eng. Data* 32 (1971): 447-450

- [21] D.-Y. PENG, D.B. ROBINSON, A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976): 59-64
- [22] R.A. HEIDEMANN, A.M. KHALIL, The Calculation of Critical Points, *AIChE Journal* 26 (1980): 769–779
- [23] C. P. HICKS, C. L. YOUNG, The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures. *Chemical Reviews* 75 (1975): 119-175
- [24] J. JOFFE, D. ZUDKEVITCH, Predictions of Critical Properties of Mixtures: Rigorous Procedure for Binary Mixtures. *Chem. Eng. Program. Symp.* 43 (1967)
- [25] R. B. GRIEVES, G. THODOS, The Critical Temperature of Multi-component Hydrocarbon Systems, *AIChE Journal* 8 (1962): 550-553
- [26] D.O. ETTER, W.B. KAY, Critical Properties of Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons, *Journal of Chemical and Engineering Data* 6 (1961): 409-414
- [27] W.C. EDMISTER, D.H. POLLOCK, Phase Relations for Petroleum Fractions, *Chem. Eng. Program.* 44 (1948): 905
- [28] L.J. VAN POOLEN, C.D. HOLCOMB, J.C.RAINWATER, Isoplethic method to estimate critical lines for binary fluid mixtures from subcritical vapour-liquid equilibrium: Application to the azeotropic mixtures R32 +C₃H₈ and R125 + C₃H₈, *Ind.Eng.Chem.Res.*40 (2001): 4610-4614
- [29] P.H. VAN KONYNENBURG, R.L. SCOTT, Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 298 (1980): 495–540
- [30] J.D. VAN DER WAALS, On the continuity of the gaseous and liquid states (Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand), Ph.D. thesis, Leiden 1873
- [31] R. PRIVAT, Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 2008

- [32] V. PLEE, Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine 2014
- [33] N. JUNTARACHAT, Utilisation de mesures de points critiques pour la caractérisation de nouveaux réfrigérants et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine 2014
- [34] E. D. SILVERMAN, G. THODOS, Cricondentherms and Cricondenbars. Their Prediction for Binary Hydrocarbon Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundament.* 1 (1962): 299-303
- [35] S. FEDALI, Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation, Thèse de Doctorat, Université de Batna 2015
- [36] S. VITU, Développement d'une méthode de contribution de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO₂, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 2007
- [37] H. MADANI, Modélisation des systèmes de production de froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna 2010
- [38] A. VAN PELT, Critical Phenomena in Binary Fluid Mixtures: Classification of Phase Equilibria with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory, by A. van Pelt, Rotterdam, the Netherlands 1992
- [39] V. A. PINTO COELHO MUNIZ, Application of Advanced Thermodynamic Models in the Representation of the Global Phase Behavior of Fluids of Interest in the Oil and Gas Industry. Technical University of Denmark (DTU), Chemical Engineering 2018
- [40] J. LEVELT SENGERS, How fluids unmix: discoveries by the school of van der Waals and Kamerlingh Onnes, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, Netherlands 2002
- [41] P.H.E. MEIJER, I. L. PEGG, J. ARONSON, M. KESKIN, The Critical Lines Of The

van Der Waals Equation For Binary Mixtures Around The van Laar Point, *Fluid Phase Equilibria* 58 (1990): 65-80

- [42] C. B. SOO, Experimental thermodynamic measurements of biofuel-related associating compounds and modelling using the PC-SAFT equation of state. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris 2012
- [43] C. COQUELET, Etude des fluides Frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris 2003
- [44] S. LAUGIER, D. RICHON, New apparatus to perform fast determinations of mixture vapour-liquid equilibria up to 10 MPa and 423 K, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986): 469-472
- [45] A. VALTZ, C. COQUELET, A. BABA-AHMED, D. RICHON, Vapour-liquid equilibrium data for the CO₂ + 1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropane (R227ea) system at temperatures from 276.01 to 367.30 K and pressures up to 7.4 MPa, *Fluid Phase Equilibria* 207 (2003): 53-67
- [46] R.D. WEIR, TH.W. DE LOOS, Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases, *Chemistry International. Newsmagazine for IUPAC*, 1edition 2005.
- [47] L.C. ROESS, Determination of critical temperature and pressure of petroleum fractions by a flow method, *Journal of Petroleum Technology* 22 (1936): 665-705
- [48] A.S. TEJA, M. GUDE, D.J. ROSENTHAL, Novel methods for the measurement of the critical properties of thermally unstable fluids. *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989): 193- 200
- [49] S. HORSTMANN, K. FISCHER, J. GMEHLING, Measurement and calculation of critical points for binary and ternary mixtures, *AIChE* 48 (2002): 2350-2356
- [50] C.B. SOO, P. THÉVENEAU, C. COQUELET, D. RAMJUGERNATH, D. RICHON, Determination of critical properties of pure and multi-component mixtures using a dynamic-synthetic apparatus, *J. of Supercritical Fluids* 55 (2010): 545-553
- [51] D.W. CHO, J.H. LEE, J. SHIN, W. BAE, H. KIM, M. S. SHIN, High-pressure phase behaviour measurement of (CO₂ + ethylene glycol di-methacrylate) and (CO₂ + di-

- ethylene glycol di-methacrylate) binary mixture systems, *J. Chem. Thermodynamics* 43 (2011): 1666–1671
- [52] J.M. LEE, B.C. LEE, C.H. CHO, Measurement of bubble point pressures and critical points of carbon dioxide and chlorodifluoromethane mixtures using the variable-volume view cell apparatus, *Korean J. Chem. Eng.* 17 (2000): 510-515
- [53] J. YU, S. WANG, Y. TIAN, Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO₂ + octane to high temperatures and high pressures, *Fluid Phase Equilibria* 246 (2006): 6–14
- [54] W.G. SCHENDER, Sound velocity and sound absorption in the critical temperature region, *Canadian Journal of Chemistry* 29 (1950): 243-252
- [55] C.W. GARLAND, R.D. WILLIAMS, Low frequency sound velocity near the critical point of xenon, *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics* 10 (1974): 1328-1332
- [56] E.D. NIKITIN, P.A. PAVLOV, P.V. SKRIPOV, Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method, *J. of Chem. Therm.* 25 (1993): 869-80
- [57] M.Y. BELYAKOV, E.E. GORODETSKII, V.D. KULIKOV, V.N. KURYAKOV, I.K. YUDIN, Light-scattering anomaly in the vicinity of liquid–vapor critical point of multicomponent mixtures, *Chemical Physics* 379 (2011): 123–127
- [58] J. WANG, Y. DAN, Y. YANG, Y. WANG, Y. HU, Y. XIE, The measurements of coexistence curves and critical behaviour of a binary mixture with a high molecular weight polymer, *Journal of Molecular Liquids* 161 (2011): 115–119
- [59] T.L. CHESTER, B.S. HAYNES, Estimation of pressure-temperature critical loci of CO₂ binary mixtures with methyl-tert-butyl ether, ethyl acetate, methyl-ethyl ketone, dioxane and decane, *J. of Supercritical Fluids* 11 (1997): 15-20
- [60] T. H. HASSOUN, Closed-form van der Waals critical point for petroleum reservoir fluids. Thèse de Doctorat, Université de Texas 2005
- [61] KURATA, F., AND KATZ, D. L. Critical Properties of Volatile Hydrocarbon

Mixtures. AICHE 38 (1942): 995

- [62] P.C. DAVIS, A.F. BERTUZZI, T.L. GORE, F. KURATA, The phase and volumetric behaviour of natural gases at low temperatures and high pressures , Journal Of Petroleum Technology 6 (1954): 37-43
- [63] J.M. PRAUSNITZ, Equations of State from van der Waals: The Legacy of Otto REDLICH, Fluid Phase Equilibria 24 (1985): 63-76
- [64] M. He , Y. Liu, X. Liu, Prediction of critical temperature and critical pressure of multicomponent mixtures. Fluid Phase Equilibria 441 (2017): 2-8
- [65] L. OPRISIU, Modélisation QSPR des mélanges binaires non-additifs. Application au comportement azéotropique, Thèse de Doctorat, Université de STRASBOURG 2012
- [66] A. VAN PELT, G. X. JIN, J. V. SENGERS, Critical scaling laws and a classical equation of state. International Journal of Thermophysics 15 (1994): 687-697
- [67] J.J. POTOFF, A. Z. PANAGIOTOPOULOS, Critical point and phase behavior of the pure fluid and a Lennard-Jones mixture. J. Chem. Phys. 109 (1998):10914-10920
- [68] PH.UNGERER. B. TAVLTLAN. A. BOUTIN, Applications Of Molecular Simulation In The Oil And Gas Industry. Monte Carlo Methods. Editions TECHNIP Paris, France 2005
- [69] J.J.C. HSU, N. NAGARAJAN, R.L. ROBINSON, JR., Equilibrium phase compositions, phase densities and interfacial tensions for CO₂ + hydrocarbon systems, 1. CO₂ + n-butane, J. Chem. Eng. Data 30 (1985): 485-491
- [70] G. M. KONTOGEORGIS, G. K. FOLAS, Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. First edition, United Kingdom 2010
- [71] O. REDLICH, J.N.S. KWONG, On the thermodynamics of solutions: an equation of state: fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev. 44 (1949): 233-244
- [72] G. SOAVE, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 27 (1972): 1197-1203

- [73] A. HARMENS, H. KNAPP, Three-Parameter Cubic of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (1980): 291-294
- [74] N.C. PATEL, A.S. TEJA, A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982): 463-473
- [75] M. A. TREBBLE, P. R. BISHNOI, Development of a new Four-Parameter Equation of State, *Phase Fluid Equilib.* 35 (1987): 1-18
- [76] G.SCHMIDT, H. WENZEL, A modified van der Waals Type Equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 37 (1980): 463-473
- [77] C. TSONOPOULOS, In Equations of state in Engineering and Research, 1979, *Advances in Chemistry Ser.182*, American Chemical Society, Washington
- [78] R. RAMAN, *Chemical Process Computations*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, London and New York 1985
- [79] B.M. ZIAPOUR, An intensified analytic solution for finding the roots of a cubic equation of state in low temperature region. *Journal of Molecular Liquids* 206 (2015): 165–169
- [80] M.L. MICHELSEN, The Isothermal Flash Problem. Part 1. Stability, Fluid Phase Equilibria, *Society of Petroleum Engineers Journal* 9 (1982): 1-19
- [81] Brian E. Eaton, On the Calculation of Critical Points by the Method of Heidemann and Khalil, National Bureau of Standards Department Of Commerce Washington.D.C.20234 NBS/TN-1313 (1988)
- [82] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B.P. FLANNERY, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Second Edition. Copyright (C) by Cambridge University Press (1999): 678-683
- [83] T. YOUNG AND M. J. MOHLENKAMP, *Introduction to Numerical Methods and Matlab Programming for Engineers*. Copyright (C), Todd Young and Martin Mohlenkamp, Department of Mathematics, Ohio University 2017

- [84] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ, B. E. POLING, *The Properties of Gases and Liquids*, 4^{ème} ed., McGraw-Hill: New York 1987
- [85] C. COQUELET, D. NGUYEN HONG, A. CHARETON, A. BABA-AHMED, D. RICHON, Vapor-Liquid equilibrium data for the Di-fluoromethane +1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane system at temperature from 283.20 to 343.38 K and pressures up to 4.5MPa. *International Journal of Refrigeration* 26 (2003):559-565
- [86] H. MADANI, A. VALTZ, C. COQUELET, A. H. MENIAI, D. RICHON, Vapor-liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 253 to 353 K and pressures up to 16 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 268 (2008): 68-73
- [87] N. JUNTARACHAT, A. VALTZ, C. COQUELET, R. PRIVAT, J.N. JAUBER, Experimental measurements and Correlation of vapor liquid equilibrium and critical data for the CO₂+ R1234yf and CO₂ + R1234ze (E) Binary Mixtures, *International Journal of Refrigeration* 47 (2014):141-152
- [88] M.L KAUFFELD, *Frigorigènes alternatifs : les options actuelles sur le long terme et leurs applications*. Institut International du Froid 2016
- [89] K.SALHI, *Étude de remplacement des fluides frigorigènes polluants via une technique basée sur propriétés Thermo-physiques (Approche réseaux de neurones et optimisation par algorithme ANT COLONY)*. Thèse de Doctorat, Université d'Ouargla 2019
- [90] V. W. BHATKAR, V. M. KRIPLANI, G. K. AWARI, Alternative refrigerants in vapour compression refrigeration cycle for sustainable environment: a review of recent research." *International Journal of Environmental Science and Technology* 10 (2013): 871-880
- [91] J. EL ABBADI, *Etude des propriétés thermodynamiques des nouveaux fluides frigorigènes*. Thèse de Doctorat, Université de Paris 2016
- [92] G. DI NICOLA, C. DI NICOLA, A. ARTECONI, R. STRYJEK, PVT_x measurements of the carbon dioxide + 2,3,3,3- tetrafluoroprop-1-ene binary system,

- J. Chem. Eng. Data 57 (2012): 450–455
- [93] A. ATMANI, chimie organique1 : 2013-2014-universite de TLEMCEN
- [94] N. XIN, Y. LIU, X. GUO, X. LIU, Y. ZHANG, M. HE, Determination of critical properties for binary and ternary mixtures containing propanol and alkanes using a flow view-type apparatus. J. of Supercritical Fluids 108 (2016): 35–44
- [95] J.W. QIAN, R. PRIVAT, J.N. JAUBERT, C. COQUELET, D. RAMJUGERNATH, Fluid phase equilibria prediction of fluorocompound-containing binary systems with the predictive E-PPR78 model. Internat. Journal of Refrigeration 73 (2017): 65-90
- [96] W. B. KAY, J.GENCO, D. A. FICHTNER, Vapor-Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems Propane-n-Octane and n-Butane-n-Octane. Journal of Chemical and Engineering Data 19 (1974): 275-280
- [97] A. ORTIZ, B.S.P.E. Prediction of critical properties for mixtures of carbon dioxide and reservoir fluids. Master science en génie pétrolier. Université de Texas, 2001
- [98] I. WICHTERLE, R. KOBAYASHI, Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Ethane System at Low Temperatures and High Pressures. Journal of Chemical and Engineering Data 17 (1972): 9-12
- [99] L. FREITAS, G. PLATT, N. HENDERSON, Novel approach for calculation of critical points in binary mixtures using global optimization. Fluid Phase Equilibria 225 (2004): 29–37
- [100] E. J. PARTINGTON, J. S. ROWLINSOANN, J. F. WESTON, The Gas-Liquid Critical Temperatures Of Binary Mixtures Part I. 1960: 479-483
- [101] W. B. KAY, Vapor-Liquid Equilibrium Relations of Binary Systems. The Propane-n-Alkane Systems, n-Butane and n-Pentane. Journal of Chemical and Engineering Data 15 (1970): 46-52
- [102] Y. LIU, Y. ZHANG, M. HE, N. XIN, Determination of the Critical Properties of C6–C10 n-Alkanes and Their Binary Systems Using a Flow Apparatus. Chem. Eng. Data 59 (2014): 3852–3857

- [103] V. S. MEHRA, G. THODOS, Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Butane System. *J. Chem. Eng. DATA* 10 (1965): 307-309
- [104] S. WANG, R. FAUVE, C. COQUELET, A. VALTZ, C. HOURIEZ, P.A. ARTOLA, E. E. AHMAR, B. ROUSSEAU, H. HU, Vapor-liquid equilibrium and molecular simulation data for carbon dioxide (CO₂) + trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R-1234ze(E)) mixture at temperatures from 283.32 to 353.02 K and pressures up to 7.6 MPa. *International Journal of Refrigeration* 98 (2019): 362-371
- [105] R. JIMENEZ-GALLEGOS, L. A. GALICIA-LUNA, O. ELIZALDE-SOLIS, Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane Systems *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006): 1624-1628
- [106] N. NAGARAJAN AND R. L. ROBINSON, JR., Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO₂ + Hydrocarbon Systems. 2. CO₂ + n-Decane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 31(1986): 168-171
- [107] A.D. LEU, D.B. ROBINSON, Equilibrium Phase Properties of the n-Butane-Carbon Dioxide and Isobutane-Carbon Dioxide Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987): 444-447
- [108] O. E-SOLIS, L. A. G .LUNA, S. I. SANDLER, J. G. S. HERNANDEZ, Vapor-liquid equilibrium and critical points of the CO₂ + 1-Hexanol and CO₂ + 1-Heptanol systems, *Fluid Phase Equilibria* 210 (2003): 215 -227
- [109] A. BEIER, J. KURANOV, K. STEPHAN, AND H. HASSE, High-Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide + 1-Hexanol at 303.15 and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003): 1365-1367
- [110] D. HISSONG, W.B. KAY, Critical properties of hydrocarbons II. Correlation studies, *Proc. Am. Pet. Inst. Ref. Div.* 48 (1968): 397-463
- [111] A. DEAK, A.I. VICTOROV, TH.W. DE LOOS, High pressure VLE in alkanol + alkane mixtures. Experimental results for n-butane + ethanol, + 1-propanol, + 1-butanol systems and calculations with three EOS methods. *Fluid Phase Equilibria* 107 (1995): 277-301

- [112] J. SEO, J.LEE, H. KIM, Isothermal vapor-liquid equilibria for ethanol and n-pentane system at the near critical region. *Fluid Phase Equilibria* 172 (2000): 211-219
- [113] H. MADANI, A. VALTZ, C. COQUELET, A. H. MENIAI, D. RICHON, Vapor-liquid equilibrium of the (hexafluoroethane +1, 1, 1-trifluoroethane) binary system from 258 to 343 K up to 3.89 Mpa. *International Journal of refrigeration* 32 (2009): 1396-1402
- [114] D. RAMJUGERNATH, A.VALTZ, D. RICHON, M. WILLIAMS-WYNN, C. COQUELET, Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Hexafluoroethane (R116) + n-Butane System at Temperatures from (273 to 323) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 62 (2017): 3483–3487
- [115] E. F. MAY, J.Y. GUO, J.H. OAKLEY, T.J. HUGHES, B.F. GRAHAM, K. N. MARSH, AND S. H. HUANG, Reference Quality Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems Methane + Ethane, + Propane, + Butane, and + 2-Methylpropane, at Temperatures from (203 to 273) K and Pressures to 9 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015): 3606–3620
- [116] B. H. SAGE, B. L. HICKS, AND W. N. LACEX, Phase Equilibria in Hydrocarbon systems : The Methane-n-Butane System in the Two-Phase Region. *Industrial and Engineering Chemistry* 32 (1940): 1085-1092
- [117] S.C. MRAW, S.C HWANG, AND R. KOBAYASHI, Vapor-Liquid Equilibrium of the CH₄-CO₂ System at Low Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 23(1978) : 135-139
- [118] H. MADANI, A. VALTZ, C. COQUELET, A. H. MENIAI, D. RICHON, (Vapor + liquid) equilibrium data for (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from (258 to 343) K and pressures up to about 8 MPa. *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) : 1490–1494
- [119] J. H. KIM, M. S. KIM, Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K. *Fluid Phase Equilibria* 238 (2005): 13–19

- [120] M. E. POZO DE FERNINDEZ, J. A. ZOLLWEG, W. B. STREETT, Vapor-Liquid Equilibrium in the Binary System Carbon Dioxide + n-Butane. *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989): 324-328
- [121] H. CHENG, M. E. POZO DE FERNINDEZ, J. A. ZOLLWEG, AND W. B. STREETT, Vapor-Liquid Equilibrium in the System Carbon Dioxide + n-Pentane from 252 to 458 K at Pressures to 10 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989): 319-323
- [122] Y.H. LI, K.H. DIILARD, R. L. ROBINSON, JR., Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-n-Hexane at 40, 80, and 120 °C. *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981): 53-55
- [123] S. K. SHLBATA, S. I. SANDLER, High-pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of Nitrogen, Carbon Dioxide, and Cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989): 419-424
- [124] H. KAIRA, H. KUBOTA, D.B. ROBINSON, H.-J. NG. Equilibrium Phase Properties of the Carbon Dioxide-n-Heptane system. *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978): 317-321
- [125] H. M. SEBASTIAN, J. J. SLMNICK, H.M. LIN, K.C. CHAO, Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + n-Decane and Carbon Dioxide + n-Hexadecane. *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980): 138-140
- [126] D. E. MATSCHKE and GEORGE THODOS, Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System. *Journal Of Chemical And Engineering Data* 7 (1962) : 232-234
- [127] A. B. J. RODRIGUES, D. S. MCCAFFREY, J. P. KOHN, Heterogeneous Phase and Volumetric Equilibrium in the Ethane-n-Octane System. *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968) 164-168
- [128] H. H. REAMER, B.H. SAGE, W. LACEY, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Pentane System. *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960): 44-50
- [129] K. OHGAKI, F. SANOT. KATAYAMA, Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Ethane at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 21

(1976) 55-58

- [130] V. MEHAR, G. THODOS, Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Heptane System. *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965): 211-214
- [131] B.A. BUFKIN, R.L. ROBINSON, JR., S.S. ESTRERA, K.D. LUKS, Solubility of Ethane in n-Decane at Pressures to 8.2 MPa and Temperatures from 278 to 411 K. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986): 421-423
- [132] H. H. REAMER, B.H. SAGE, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of the Propane-n-Decane System. *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966): 17-24
- [133] W. B. KAY, R. L. HOFFMAN, O. DAVIES, Vapor-Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems n- Butane-n- Pentane and n-Butane-n-Hexane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20 (1975): 333-338
- [134] H. H. REAMER, B. H. SAGE, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Phase Behavior in the n-Butane-n-Decane System. *Journal Of Chemical and Engineering Data* 9 (1964) : 24-28
- [135] H. GRINE, H. MADANI, S. FEDALI, Critical Behaviour of Binary Mixtures: Calculation by The Heidemann-Khalil Method. *High Temperatures-High Pressures* 48 (2019) 497-525

ANNEXES

Annexe A: Source de données binaires expérimentales	A-1
Annexe B: Résolution d'une équation d'état cubique	B-1
Annexe C: Expression du coefficient de fugacité	C-1
Annexe D: Détail des résultats obtenus pour les mélanges binaires	D-1
Annexe E: Résolution analytique (PVT) utilisant le facteur de compressibilité	E-1
Annexe F: Résultats obtenus pour les systèmes d'hydrofluorocarbure	F-1
Annexe G: Publication réalisée au cours de l'étude	G-1

Annexe A: Source de données binaires expérimentales

Tableau A.1 présente les nombres des points ELV et PCE des données binaires expérimentales obtenues de la littérature pour ce projet.

Tableau A.1. ELV et PCE expérimentales des binaires

N°	Description:(1) + (2)	ELV	Références/Auteurs	PCE	Références / Auteurs
1	$C_3H_8 + C_8H_{18}$	6	[96] : Kay et al.	7	[19] : Kreglewski et Kay
2	$CH_4 + C_2H_6$	4	[98] : Wichterle et al.	8	[97] : Ortiz
3	$C_2H_6 + C_3H_8$	6	[100] : Partington et al.	9	[99] : FREITAS et al.
4	$C_5H_{12} + C_6H_{14}$	5	[101] : KAY	6	[50] : SOO et al.
5	$C_6H_{14} + C_7H_{16}$	/	Non disponible	9	[102] : LIU et al.
6	$C_2H_6 + C_4H_{10}$	3	[103] : Mehra et Thodos	8	[99] : FREITAS et al.
7	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	3	[101] : KAY	10	[42] : SOO
8	$C_4H_{10} + C_7H_{16}$	5	[101] : KAY	5	[101] : KAY
9	$C_6H_{14} + C_8H_{18}$	/	Non disponible	9	[102] : LIU et al.
10	$C_7H_{16} + C_{10}H_{22}$	/	Non disponible	9	[102] : LIU et al.
11	$C_8H_{18} + C_9H_{20}$	/	Non disponible	9	[102] : LIU et al.
12	$C_6H_{12} + C_6H_{14}$	/	Non disponible	9	[94] : XIN et al.
13	$C_6H_{12} + C_7H_{16}$	/	Non disponible	9	[94] : XIN et al.
14	$CO_2 + C_3H_2F_4$	4	[104] : WANG et al.	9	[87] : Juntarachat et al.
15	$CO_2 + C_3H_2F_4(E)$	4	[104] : WANG et al.	9	[87] : Juntarachat et al.
16	$CO_2 + C_{10}H_{22}$	4	[105] : J-Gallegos et al. [106] : Nagarajan et al.	12	[33] : JUNTARACHAT [97] : Ortiz
17	$C_4H_{10} + CO_2$	3	[107] : Leu et Robinson	5	[99] : FREITAS et al.
18	$CO_2 + C_6H_{14}O$	6	[108] : E-SOLIS et al. [109] : BEIER et al.	5	[108] : E-SOLIS et al.
19	$C_3H_8O + C_6H_{12}$	3	[110] : HISSONG et Kay	9	[94] : XIN et al.
20	$C_4H_{10} + C_2H_6O$	4	[111] : DEAK et al.	14	[50] : SOO et al.
21	$C_2H_6O + C_5H_{12}$	2	[112] : SEO et al.	11	[50] : SOO et al.
22	$C_2H_6O + C_6H_{14}$	/	Non disponible	8	[50] : SOO et al.
23	$C_2F_6 + CH_3CF_3$	5	[113] : MADANI et al.	7	[113] : MADANI et al.
24	$C_2F_6 + C_4H_{10}$	4	[114]:RAMJUGERNATH	9	[114]:RAMJUGERNATH

Tableau A.1. Suite

N°	Description:(1) + (2)	ELV	Références/Auteurs	PCE	Références / Auteurs
25	CH ₂ F ₂ + C ₃ H ₈	5	[43] : COQUELET	3	[43] : COQUELET
26	CH ₄ + propane	7	[115] : MAY et al.	6	[97] : ORTIZ
27	CH ₄ + n-butane	8	[116] : SAGE et al.	7	[97] : ORTIZ
28	CH ₄ + CO ₂	7	[117] : MRAW et al.	3	[97] : ORTIZ
29	CO ₂ + C ₃ HF ₇	8	[43] : COQUELET	4	[43] : COQUELET
30	CO ₂ + C ₂ H ₄ F ₂	6	[118] : MADANI et al.	3	[118] : MADANI et al.
31	CO ₂ + Propane	8	[119] : J. KIM et al	6	[97] : ORTIZ
32	CO ₂ + n-butane	9	[120] : POZO et al.	4	[97] : ORTIZ
33	CO ₂ + n-pentane	10	[121] : CHENG et al.	4	[97] : ORTIZ
34	CO ₂ + n-hexane	3	[122] : LI et al.	5	[97] : ORTIZ
35	CO ₂ + cyclohexane	2	[123] : SHLBATA et al	7	[97] : ORTIZ
36	CO ₂ + n-heptane	4	[124] : KAIRA et al.	5	[97] : ORTIZ
37	CO ₂ + n-décane	4	[125] : Sebastian et al	7	[97] : ORTIZ
38	C ₂ F ₆ + C ₂ H ₂ F ₄	8	[86] : Madani et al.	3	[86] : Madani et al.
39	C ₂ H ₆ + propane	8	[126] : Matschke et al.	7	[97] : ORTIZ
40	C ₂ H ₆ + n-butane	4	[127] : Rodrigues et al.	7	[97] : ORTIZ
41	C ₂ H ₆ + n-pentane	6	[128] : REAMER et al.	3	[97] : ORTIZ
42	C ₂ H ₆ + n-hexane	1	[129] : OHGAKI et al.	3	[97] : ORTIZ
43	C ₂ H ₆ + n-heptane	5	[130] : MEHAR et al.	5	[97] : ORTIZ
44	C ₂ H ₆ + n-décane	6	[131] : BUFKIN et al.	7	[97] : ORTIZ
45	C ₃ H ₈ + n-pentane		[101] : W. B. KAY	5	[97] : ORTIZ
46	C ₃ H ₈ + n-hexane	/	Non disponible	4	[97] : ORTIZ
47	C ₃ H ₈ + n-décane	8	[132] : REAMER et al.	5	[97] : ORTIZ
48	C ₄ H ₁₀ + n-pentane	5	[133] : KAY et al	10	[97] : ORTIZ
49	C ₄ H ₁₀ + n-hexane	6	[133] : KAY et al	9	[97] : ORTIZ
50	C ₄ H ₁₀ + n-heptane	/	Non disponible	5	[97] : ORTIZ
51	C ₄ H ₁₀ + n-octane	5	[96] : KAY et al	10	[97] : ORTIZ
52	C ₄ H ₁₀ + n-décane	4	[134]: REAMER et al.	3	[97] : ORTIZ

Tableau A.1. Suite

53	$C_4H_{10} + CO_2$	/	Non disponible	5	[97] : ORTIZ
54	$C_6H_{14} + n\text{-heptane}$	/	Non disponible	9	[97] : ORTIZ
55	$C_6H_{14} + n\text{-octane}$	/	Non disponible	9	[97] : ORTIZ
56	$C_6H_{14} + n\text{-décane}$	/	Non disponible	9	[97] : ORTIZ
57	$C_6H_{14} + n\text{-tridecane}$	/	Non disponible	9	[97] : ORTIZ
58	$C_6H_{14} + n\text{-tétradécane}$	/	Non disponible	9	[97] : ORTIZ

ANNEXE B : Résolution d'une équation d'état cubique

Méthode de CARDAN

Résoudre une équation d'état cubique de l'ensemble principal, c'est déterminer, en se fixant la température, la pression et la composition, les volumes molaires (ou les facteurs de compressibilité) solutions de l'équation d'état. Les équations d'état cubiques peuvent être résolues de plusieurs manières distinctes. L'une de ces manières est la résolution analytique par l'utilisation de la méthode générale de CARDAN de résolution d'une équation polynomiale de degré trois. La résolution d'une équation d'état dans le cas du corps pur est la même pour le cas des mélanges de composition donnée.

En général, l'équation cubique peut être écrite sous la forme :

$$C_1 x^3 + C_2 x^2 + C_3 x + C_4 = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$x^3 + B x^2 + C x + D = 0 \quad (\text{B.2})$$

Où:
$$B = \frac{C_2}{C_1}, \quad C = \frac{C_3}{C_1} \quad \text{et} \quad D = \frac{C_4}{C_1} \quad (\text{B.3})$$

L'équation d'état cubique en volume molaire se présente sous la forme générale suivante (polynôme Monique dont les coefficients sont des fonctions de la température T du mélange et de sa pression P) [31]:

$$v^3 + B \cdot v^2 + C \cdot v + D = 0 \quad (\text{B.4})$$

Le terme quadratique dans l'équation (B.4) peut être éliminé en Effectuant le changement de variable suivant :

$$v' = v + \frac{B}{3} \quad (\text{B.5})$$

Soit :
$$p = \frac{1}{3} (3C - B^2) \quad (\text{B.6})$$

$$q = \frac{1}{27} (27D - 9BC + 2B^3) \quad (\text{B.7})$$

L'équation (B.4) s'écrit alors :

$$v'^3 + p \cdot v' + q = 0 \quad (\text{B.8})$$

La solution de l'équation (B.8) dépend du signe du discriminant (*dis*):

$$dis = \left(\left(\frac{p}{3} \right)^3 + \left(\frac{q}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{B.9})$$

Trois cas se distinguent :

- Si $dis > 0$: L'équation admet alors une unique racine réelle :

Si $q > 0$: cette racine réelle unique correspond à la phase liquide, la solution analytique de cette équation est :

$$v_L = \left(-\frac{q}{2} + \sqrt{r} \right)^{1/3} + \left(-\frac{q}{2} - \sqrt{r} \right)^{1/3} - \frac{B}{3} \quad (\text{B.10})$$

Si $q < 0$: cette racine réelle unique correspond à la phase vapeur, la solution analytique de cette équation est :

$$v_V = \left(-\frac{q}{2} + \sqrt{r} \right)^{1/3} + \left(-\frac{q}{2} - \sqrt{r} \right)^{1/3} - \frac{B}{3} \quad (\text{B.11})$$

- Si $dis = 0$: L'équation admet une racine réelle simple et une racine double :

La racine simple a pour expression :

$$v = 2 \left(-\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{B}{3} \quad (\text{B.12})$$

Tandis que pour la racine double :

$$v = -2 \left(-\frac{q}{2} \right)^{1/3} - \frac{B}{3} \quad (\text{B.13})$$

Dans ce cas, seule la racine réelle simple possède une réalité physique [31]. C'est un point d'inflexion et c'est le cas quand le point critique est prédit par une équation d'état.

- Si $dis < 0$: L'équation admet trois racines s'écrivent :

$$v_k = -\frac{B}{3} + 2 \sqrt[3]{-\frac{p}{3}} \times \cos\left(\frac{E+2k\pi}{3}\right) \quad k=1, 2, 3 \quad (\text{B.14})$$

Avec :

$$\cos E = \frac{-q/2}{\sqrt[3]{-\frac{p^3}{27}}} \quad (\text{B.15})$$

La racine liquide est toujours la plus petite des trois, la racine vapeur est toujours la plus grande des trois. La racine intermédiaire est une racine instable qu'il convient de ne jamais considérer.

ANNEXE C : Expression du coefficient de fugacité obtenue à partir d'une équation d'état cubique : Calcul du point critique pour les règles de mélanges classiques :

Nous allons considérer l'ensemble des équations d'état cubiques sous la forme générale:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+b d_1)(v+b d_2)} \quad (C.1)$$

Où d_1 et d_2 est en fonction de u et w (paramètres de l'équation (2.35)-équation de Schmidt et Wenzel): $d_{1,2} = (u \pm \sqrt{u^2 - 4w})/2$ et on note que l'équation (C.1) inclue les trois équations d'état cubiques : vdW, RKS et PR.

Le coefficient de fugacité pour le cas du corps pur s'écrit :

$$\ln \phi(T, v) = z - 1 - \ln \left[\frac{P}{RT} (v - b) \right] + \frac{a}{RTb(d_2 - d_1)} \cdot \ln \left[\frac{v+b d_1}{v+b d_2} \right] \quad (C.2)$$

Avec z , le facteur de compressibilité molaire : $z = Pv/RT$

Dans le cas d'un constituant i dans un mélange, on utilise les règles de mélange pour calculer a et b , l'expression du coefficient de fugacité devient:

$$\ln \phi_i(T, v, x) = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln \left[\frac{P}{RT} (v - b) \right] + \frac{a}{RTb(d_2 - d_1)} \left[\delta_i - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{v-b d_1}{v-b d_2} \right] \quad (C.3)$$

Ou,

$$\ln \phi_i(T, v, x) = \frac{B_i}{v-b} + \ln \left[\frac{v}{(v-b)} \right] - \ln z + \frac{1}{RTb(d_2 - d_1)} \left[A_i - \frac{aB_i}{b} \right] \ln \left[\frac{v-b d_2}{v-b d_1} \right] + \frac{aB_i}{RTb(d_2 - d_1)} \left[\frac{d_1}{v-b d_1} - \frac{d_2}{v-b d_2} \right] \quad (C.4)$$

$$\text{Avec : } a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} , \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (C.5)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (C.6)$$

$$\delta_i = 2 \frac{\sqrt{a_i}}{a} \sum x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_j} \quad (C.7)$$

$$A_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \quad \text{et} \quad B_i = \frac{\partial n b}{\partial n_i} \quad (C.8)$$

Par définition l'expression de la fugacité est donnée par :

$$f_i = \phi_i \cdot x_i P \quad (C.9)$$

$$\ln f_i = \ln \phi_i + \ln (x_i P) \quad (C.10)$$

D'où,

$$\ln f_i(T, v, x) = \frac{B_i}{v-b} + \ln \left[\frac{z_i RT}{(v-b)} \right] + \frac{1}{RTb(d_2-d_1)} \left[A_i - \frac{aB_i}{b} \right] \ln \left[\frac{v-b}{v-b-d_1} \frac{d_2}{d_1} \right] + \frac{aB_i}{RTb(d_2-d_1)} \left[\frac{d_1}{v-bd_1} - \frac{d_2}{v-bd_2} \right] \quad (\text{C.11})$$

Dérivant l'équation (C.11) pour évaluer les deux quantités suivantes :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} = RTn \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right) \quad (\text{C.12})$$

$$\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = RTn^2 \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_j \partial n_k} \right) \quad (\text{C.13})$$

Analytiquement, et à partir de l'expression du logarithme de la fugacité, nous pouvons évaluer chaque élément q_{ij} de la matrice Q (équation 2.62)

$$q_{ij} = \frac{RT}{n} \left[\frac{\Delta n_i}{x_i} + \left(\frac{B_i + B_j}{b} \right) F_1 + \frac{B_i B_j}{b^2} F_1^2 \right] + \frac{a}{bn} \left[\frac{B_i B_j}{b^2} F_3 + \left(\frac{B_i B_j}{b^2} - \frac{A_i B_j}{a} - \frac{A_j B_i}{a} \right) F_6 - \frac{F_5}{a} \sum_j^2 a_{ij} \Delta n_j \right] \quad (\text{C.14})$$

Et pour le terme cubique C on trouve :

$$C = \frac{RT}{n^2} \left[\frac{\Delta n_i^3}{x_i^2} + 3 \sum \Delta n_i (F_1 \sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i)^2 + 2 (F_1 \sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i)^3 \right] + \frac{a}{bn^2} \left[3(F_3 + F_6) \left(2 \sum \frac{A_i}{a} \Delta n_i - \sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i \right) \left(\sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i \right)^2 - 2F_4 \left(\sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i \right)^3 - 3F_6 \sum \frac{A_i}{a} \Delta n_i \sum \frac{B_i}{b} \Delta n_i \right] \quad (\text{C.15})$$

Où:

$$F_1 = \frac{b}{v-b} \quad (\text{C.16})$$

$$F_i = \frac{1}{(d_1-d_2)} \left[\left(\frac{bd_1}{(v+bd_1)} \right)^{i-1} - \left(\frac{bd_2}{(v+bd_1)} \right)^{i-1} \right], \text{ pour } i = 2, 3, 4 \quad (\text{C.17})$$

$$F_5 = \frac{1}{(d_1-d_2)} \ln \left[\frac{v+bd_1}{v+bd_2} \right] \quad (\text{C.18})$$

$$F_6 = F_2 - F_5 \quad (\text{C.19})$$

ANNEXE D : Détail des résultats obtenus pour les mélanges binaires :**Modèles thermodynamiques vdW, RKS et PR avec la méthode de HK****Tableau D.1 : Températures et pressions critiques expérimentales et calculées [135]**

Fraction x	Temperature critique [K]				Pressure critique [MPa]			
	EXP	vdW	PR	SRK	EXP	vdW	PR	SRK
Propane (1) + n- Octane (2)								
0.214	547.95	541.99	551.71	552.65	3.544	3.077	3.421	3.419
0.331	535.25	524.37	539.59	540.96	4.148	3.408	4.011	4.014
0.573	499.25	479.34	503.49	506.11	5.364	4.043	5.330	5.341
0.718	471.15	445.83	471.09	474.06	5.859	4.305	5.936	5.971
0.775	455.75	431.28	455.21	458.10	5.960	4.361	6.017	6.070
0.864	427.85	407.27	426.44	428.66	5.786	4.378	5.796	5.884
0.959	389.95	380.84	389.58	390.47	4.929	4.300	4.901	4.946
Méthane (1) + Ethane (2)								
0.050	302.00	301.32	302.26	302.35	5.115	5.003	5.108	5.109
0.150	295.00	292.86	295.58	295.86	5.550	5.246	5.580	5.583
0.300	282.90	278.79	283.82	284.35	6.180	5.550	6.257	6.267
0.500	263.10	257.36	264.18	264.95	6.760	5.761	6.926	6.951
0.700	238.00	232.74	239.01	239.76	6.730	5.629	6.893	6.933
0.852	218.00	212.11	216.39	216.86	6.090	5.231	6.065	6.098
0.925	204.30	201.60	204.32	204.60	5.400	4.945	5.409	5.430
0.975	195.40	194.33	195.45	195.56	4.910	4.721	4.888	4.896
Ethane (1) + Propane (2)								
0.1202	363.96	363.36	364.22	364.32	4.447	4.384	4.450	4.452
0.2398	358.00	356.62	358.20	358.39	4.647	4.508	4.635	4.639
0.3598	352.45	349.51	351.65	351.90	4.798	4.619	4.799	4.804
0.4803	344.06	342.01	344.50	344.79	4.960	4.716	4.933	4.941
0.5807	337.91	335.47	338.06	338.36	5.030	4.783	5.015	5.023
0.6603	333.05	330.10	332.61	332.91	5.061	4.825	5.055	5.064
0.7389	327.48	324.65	326.92	327.19	5.076	4.857	5.068	5.077
0.8205	321.38	318.81	320.65	320.87	5.065	4.879	5.051	5.059
0.8997	314.10	312.99	314.19	314.33	5.017	4.888	5.000	5.006
n-Pentane (1) + n-Hexane (2)								
0.1685	502.37	501.85	502.38	502.44	3.109	3.099	3.118	3.119
0.3177	497.40	496.41	497.27	497.36	3.181	3.154	3.186	3.187
0.4444	492.88	491.68	492.70	492.81	3.230	3.199	3.237	3.239
0.6033	486.91	485.59	486.64	486.75	3.287	3.252	3.293	3.294
0.7491	481.05	479.87	480.73	480.83	3.328	3.298	3.333	3.334
0.8632	476.15	475.29	475.86	475.92	3.352	3.332	3.355	3.356
n-Hexane (1) +n-Heptane (2)								
0.100	537.41	537.10	537.36	537.40	2.796	2.768	2.776	2.776
0.200	534.58	534.02	534.51	534.57	2.831	2.800	2.814	2.815
0.300	531.71	530.89	531.57	531.64	2.866	2.831	2.851	2.852
0.400	528.64	527.72	528.52	528.61	2.903	2.862	2.886	2.887
0.500	525.61	524.51	525.37	525.46	2.937	2.892	2.918	2.919
0.600	522.15	521.25	522.10	522.19	2.967	2.922	2.948	2.949
0.700	518.62	517.95	518.72	518.80	2.996	2.951	2.975	2.976
0.800	515.02	514.61	515.22	515.29	3.021	2.979	2.998	2.999
0.900	511.43	511.24	511.58	511.63	3.030	3.007	3.018	3.019
Ethane (1) + n-Butane (2)								
0.1496	415.72	412.28	415.17	415.49	4.285	4.136	4.328	4.330
0.299	403.82	397.83	403.29	403.90	4.810	4.451	4.855	4.859
0.4402	390.67	382.59	389.91	390.75	5.266	4.712	5.312	5.323
0.5605	377.54	368.27	376.47	377.45	5.598	4.889	5.621	5.641
0.6601	364.38	355.44	363.70	364.69	5.749	4.990	5.775	5.801
0.7407	352.55	344.41	352.12	353.05	5.813	5.034	5.796	5.826

Annexes

0.8185	340.15	333.23	339.78	340.57	5.701	5.038	5.698	5.729
0.9095	324.39	319.55	323.72	324.21	5.413	4.989	5.402	5.425
Propane (1) + n-Butane (2)								
0.120	420.28	419.33	419.99	420.06	3.911	3.879	3.917	3.918
0.147	418.55	418.00	418.79	418.87	3.935	3.897	3.943	3.944
0.299	412.10	410.28	411.69	411.84	4.066	3.991	4.078	4.080
0.309	410.85	409.76	411.20	411.36	4.074	3.997	4.086	4.089
0.392	407.46	405.36	407.04	407.22	4.138	4.044	4.150	4.153
0.521	399.75	398.34	400.21	400.41	4.236	4.110	4.230	4.234
0.627	395.11	392.37	394.22	394.42	4.270	4.156	4.277	4.281
0.755	386.15	384.90	386.46	386.63	4.305	4.201	4.306	4.310
0.826	381.45	380.65	381.90	382.04	4.307	4.221	4.306	4.309
0.921	375.69	374.81	375.47	375.55	4.283	4.241	4.286	4.288
n-Butane (1) + n-Heptane (2)								
0.1590	528.80	526.10	529.61	529.93	3.110	2.967	3.085	3.086
0.4249	504.80	498.97	507.16	507.94	3.710	3.327	3.648	3.653
0.6311	481.90	474.76	484.37	485.32	4.050	3.563	3.986	3.999
0.8010	459.80	452.74	460.76	461.56	4.110	3.707	4.088	4.104
0.9401	436.30	433.60	437.06	437.42	3.970	3.781	3.949	3.958
0.1590	528.80	526.10	529.61	529.93	3.110	2.967	3.085	3.086
n-Hexane (1) + n-Octane (2)								
0.10	564.53	563.87	564.75	564.84	2.595	2.558	2.580	2.581
0.20	559.83	558.27	559.92	560.08	2.674	2.617	2.661	2.662
0.30	554.93	552.49	554.79	555.00	2.751	2.676	2.739	2.740
0.40	549.44	546.56	549.33	549.59	2.826	2.733	2.811	2.813
0.50	543.43	540.46	543.52	543.80	2.899	2.788	2.877	2.880
0.60	537.15	534.20	537.32	537.61	2.956	2.842	2.935	2.938
0.70	530.62	527.80	530.69	530.97	3.001	2.894	2.982	2.985
0.80	523.54	521.26	523.60	523.84	3.032	2.943	3.016	3.019
0.90	515.83	514.59	516.00	516.14	3.055	2.990	3.035	3.037
n-Heptane (1) + n-Décane (2)								
0.10	613.27	610.99	612.42	612.55	2.225	2.172	2.201	2.201
0.20	606.10	604.02	606.75	606.99	2.310	2.240	2.297	2.298
0.30	600.97	596.81	600.64	600.98	2.395	2.308	2.391	2.393
0.40	594.71	589.34	594.03	594.45	2.476	2.374	2.480	2.482
0.50	587.76	581.63	586.87	587.35	2.581	2.440	2.562	2.565
0.60	579.15	573.69	579.11	579.61	2.664	2.503	2.634	2.638
0.70	571.84	565.52	570.65	571.13	2.736	2.564	2.692	2.697
0.80	562.80	557.18	561.42	561.83	2.764	2.624	2.733	2.738
0.90	552.11	548.69	551.29	551.55	2.782	2.681	2.750	2.753
n-Octane (1) + n-Nonane (2)								
0.10	592.47	592.13	592.32	592.35	2.339	2.303	2.307	2.308
0.20	590.09	589.68	590.04	590.08	2.371	2.325	2.333	2.333
0.30	587.55	587.21	587.69	587.75	2.398	2.347	2.357	2.358
0.40	584.73	584.72	585.29	585.35	2.420	2.369	2.381	2.382
0.50	581.92	582.20	582.81	582.88	2.441	2.391	2.404	2.405
0.60	579.81	579.67	580.26	580.33	2.463	2.412	2.425	2.426
0.70	577.55	577.11	577.64	577.70	2.486	2.434	2.446	2.446
0.80	574.37	574.53	574.95	575.00	2.506	2.455	2.464	2.465
0.90	572.21	571.93	572.17	572.20	2.504	2.476	2.481	2.482
Cyclohexane (1) + n-Hexane (2)								
0.1022	512.38	511.45	511.50	511.53	3.128	3.116	3.119	3.119
0.2038	516.66	515.26	515.37	515.42	3.226	3.201	3.208	3.208
0.3050	521.27	519.26	519.43	519.49	3.327	3.292	3.301	3.301
0.4057	525.56	523.47	523.68	523.76	3.432	3.386	3.399	3.399
0.5059	529.86	527.90	528.14	528.22	3.539	3.486	3.501	3.501
0.6057	534.18	532.55	532.61	532.89	3.646	3.592	3.608	3.608
0.7049	538.88	537.44	537.69	537.75	3.753	3.703	3.719	3.719
0.8038	543.24	542.58	542.79	542.84	3.857	3.820	3.834	3.834
0.9021	548.20	547.97	548.10	548.13	3.968	3.944	3.953	3.953

Annexes

Cyclohexane (1) + n-Heptane (2)								
0.1168	541.88	540.15	540.54	540.62	2.877	2.846	2.846	2.846
0.2294	543.36	540.41	541.13	541.26	3.016	2.959	2.959	2.960
0.3379	544.77	540.93	541.88	542.05	3.138	3.076	3.076	3.078
0.4425	545.93	541.73	542.83	543.03	3.263	3.198	3.198	3.200
0.5435	547.11	542.83	543.99	544.20	3.384	3.325	3.325	3.328
0.6411	548.29	544.25	545.38	545.58	3.515	3.458	3.459	3.461
0.7353	549.61	546.01	547.01	547.20	3.659	3.599	3.600	3.602
0.8265	550.87	548.15	548.92	549.07	3.809	3.748	3.749	3.750
0.9146	552.22	550.68	551.11	551.21	3.948	3.906	3.906	3.908
Dioxyde de carbone (1) + R1234yf (2)								
0.0000	368.75	367.85	367.84	367.85	3.383	3.383	3.382	3.381
0.0996	364.98	362.54	363.99	364.22	3.799	3.678	3.756	3.757
0.1996	361.04	356.80	359.68	360.14	4.173	3.988	4.152	4.153
0.3232	355.52	349.08	353.66	354.39	4.766	4.391	4.670	4.671
0.4398	348.99	341.17	347.16	348.14	5.294	4.789	5.178	5.191
0.5625	341.78	332.24	339.34	340.52	5.949	5.227	5.720	5.744
0.6879	334.59	322.68	330.21	331.48	6.525	5.701	6.257	6.303
0.7737	327.28	316.19	323.31	324.52	6.866	6.051	6.596	6.654
0.8531	320.65	310.62	316.54	317.56	7.143	6.416	6.881	6.941
Dioxyde de carbone (1) + R1234ze (E) (2)								
0.0000	382.39	382.52	382.51	382.52	3.673	3.636	3.636	3.636
0.1002	378.76	376.52	378.25	378.48	4.073	3.955	4.059	4.057
0.1946	374.25	370.41	373.74	374.20	4.483	4.266	4.480	4.478
0.2977	369.40	363.19	368.20	368.89	4.987	4.618	4.963	4.963
0.4053	364.19	354.99	361.60	362.53	5.516	4.995	5.483	5.490
0.5016	357.79	347.08	354.87	355.99	6.138	5.338	5.952	5.969
0.6033	348.99	338.16	346.78	348.05	6.703	5.705	6.430	6.462
0.6997	340.82	329.28	338.07	339.39	7.102	6.054	6.838	6.887
0.8057	331.27	319.35	327.21	328.41	7.384	6.448	7.189	7.254
Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)								
0.2051	607.32	593.92	607.02	608.26	3.739	3.179	3.681	3.632
0.3987	591.43	561.05	590.67	593.74	6.021	4.513	5.977	5.856
0.5048	578.84	536.07	576.73	581.30	7.836	5.400	7.808	7.634
0.5946	564.13	509.08	559.87	566.16	9.483	6.223	9.856	9.633
0.7280	510.90	454.73	518.24	528.23	15.330	7.413	14.044	13.802
0.7970	492.23	417.88	481.66	494.01	16.509	7.819	16.548	16.444
0.8050	477.60	413.19	476.35	488.96	17.840	7.846	16.807	16.737
0.8705	410.90	372.05	421.85	435.62	18.560	7.817	17.712	18.152
0.8852	416.86	362.36	406.85	420.33	18.336	7.741	17.329	17.951
n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)								
0.1694	325.90	329.30	337.09	338,79	7.908	6.952	8.128	8.231
0.3334	351.70	354.29	363.76	365,78	8.170	6.464	7.782	7.844
0.4984	377.20	376.45	385.05	386,76	7.536	5.837	6.877	6.895
0.6740	398.80	396.40	402.53	403,66	6.281	5.108	5.742	5.740
0.8273	412.30	411.09	414.45	415,03	5.109	4.475	4.780	4.774
Dioxyde de carbone (1) + 1-Hexanol (2)								
0.7146	324.56	443.30	495.51	503.28	10.030	9.606	21.240	21.045
0.7949	432.45	407.08	447.26	456.13	20.167	9.645	23.919	24.018
0.8450	403.39	382.44	402.41	410.54	19.817	9.398	23.042	23.589
0.8718	397.78	368.82	371.64	377.62	19.630	9.167	20.129	20.890
0.9192	353.93	344.35	338.95	341.24	16.077	8.597	16.323	16.437
2-Propanol (1) + Cyclohexane (2)								
0.0828	502.13	508.20	507.48	507.55	6.088	5.878	5.977	5.975
0.2067	490.60	498.56	497.57	497.71	5.959	5.503	5.710	5.707
0.2912	481.11	491.05	490.62	490.79	5.802	5.266	5.521	5.517
0.3941	470.44	482.12	481.92	482.13	5.555	4.998	5.283	5.280
0.4842	460.32	474.98	474.11	474.34	5.274	4.780	5.070	5.068
0.6063	446.55	464.59	463.20	463.44	4.824	4.509	4.774	4.774
0.7112	435.42	454.09	453.52	453.74	4.410	4.297	4.516	4.516

Annexes

0.8075	428.16	445.26	444.36	444.54	4.113	4.297	4.277	4.278
0.8997	425.19	435.99	435.31	435.42	3.951	4.088	4.046	4.047
0.9104	424.99	435.27	434.24	434.34	3.938	4.061	4.020	4.021
0.9250	424.89	433.64	432.78	432.86	3.911	3.991	3.983	3.984
0.9394	424.86	432.17	431.32	431.40	3.888	3.951	3.947	3.948
0.9646	424.86	429.33	428.76	428.81	3.851	3.891	3.884	3.885
Butane (1) + Ethanol (2)								
0.1347	538.44	548.03	547.14	547.21	4.324	4.175	4.205	4.206
0.2593	526.86	542.69	541.18	541.28	4.490	4.266	4.314	4.316
0.3751	518.73	537.60	535.70	535.82	4.569	4.348	4.405	4.408
0.4828	512.67	532.77	530.68	530.81	4.604	4.424	4.482	4.485
0.5834	508.73	528.17	526.09	526.21	4.619	4.493	4.548	4.551
0.6775	506.24	523.79	521.88	521.99	4.637	4.556	4.603	4.606
0.7657	504.66	519.62	518.03	518.12	4.656	4.614	4.650	4.653
0.8485	504.39	515.66	514.50	514.57	4.684	4.666	4.691	4.694
0.9265	506.17	511.89	511.26	511.30	4.714	4.715	4.728	4.729
Pentane (1) + Ethanol (2)								
0.1441	498.65	505.52	505.18	505.36	5.664	5.470	5.519	5.519
0.1986	493.69	503.06	502.13	502.35	5.466	5.254	5.309	5.310
0.2544	488.33	500.21	499.14	499.40	5.259	5.051	5.109	5.111
0.3326	481.85	496.34	495.17	495.47	4.988	4.794	4.851	4.853
0.4974	470.44	488.58	487.58	487.90	4.441	4.337	4.380	4.383
0.5830	466.74	484.68	484.01	484.32	4.234	4.134	4.169	4.172
0.6642	464.81	481.06	480.85	481.13	4.053	3.960	3.986	3.988
0.6862	464.50	481.69	480.02	480.29	4.002	3.915	3.939	3.941
0.7716	464.49	476.75	476.96	477.18	3.853	3.751	3.766	3.768
0.7933	464.75	476.89	476.21	476.41	3.789	3.711	3.725	3.727
0.8703	466.21	474.16	473.66	473.80	3.669	3.577	3.584	3.586
0.1441	498.65	505.52	505.18	505.36	5.664	5.470	5.519	5.519
0.1986	493.69	502.97	502.13	502.35	5.466	5.254	5.309	5.310
0.2544	488.33	499.39	499.14	499.40	5.259	5.051	5.109	5.111
Ethanol (1) + Hexane (2)								
0.104	503.10	507.34	506.52	506.69	3.330	3.208	3.212	3.213
0.215	498.50	506.13	505.55	505.89	3.608	3.416	3.426	3.428
0.402	491.60	506.18	504.55	505.08	4.037	3.817	3.836	3.842
0.499	489.58	506.27	504.46	505.06	4.275	4.060	4.084	4.092
0.603	489.82	506.07	504.83	505.45	4.514	4.348	4.378	4.388
0.755	495.02	507.92	506.55	507.09	5.004	4.866	4.902	4.913
0.897	504.63	510.41	509.97	510.27	5.607	5.517	5.545	5.552
0.943	508.64	512.29	511.54	511.73	5.830	5.775	5.794	5.799
Hexafluoroéthane (1) + 1, 1, 1-Trifluoroéthane (2)								
0.050	343.30	343.15	343.42	343.44	3.810	3.730	3.753	3.753
0.200	333.90	335.07	335.96	336.00	3.900	3.634	3.712	3.712
0.350	323.90	327.03	328.27	328.33	3.860	3.532	3.642	3.641
0.800	297.50	303.30	304.12	304.17	3.210	3.202	3.271	3.271
0.850	295.70	300.71	301.36	301.40	3.150	3.163	3.218	3.218
0.900	294.40	298.14	298.59	298.62	3.100	3.125	3.163	3.163
0.950	293.50	295.58	295.81	295.83	3.070	3.086	3.106	3.106
Hexafluoroéthane (1) + 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroéthane (2)								
0.2560	353.20	353.22	356.29	356.40	4.161	3.858	4.096	4.094
0.4610	333.32	336.37	340.37	340.53	3.995	3.661	3.978	3.976
0.6740	313.31	319.00	322.54	322.69	3.430	3.430	3.703	3.702
0.8950	293.29	301.29	302.84	302.90	2.832	3.173	3.281	3.281

Écarts relatifs des températures et pressions critiques

On donne ici les écarts relatifs pour 4 mélanges binaires sous forme des tableaux, représentant les quatre groupes étudiés, et en dessous des figures illustrent les écarts globaux des températures et pressions critiques pour les trois modèles: vdW, PR et RKS. En remarque que les écarts relatifs en valeur absolus sont inférieurs à 5% pour les températures critiques, tandis que pour les pressions ne se dépassent pas 20% (écarts max obtenus par vdW).

Tableau D.2 : Écarts relatifs $\Delta T\%$ et $\Delta P\%$ pour les modèles du calcul [136]

$\Delta T\%$			$\Delta P\%$		
vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
Ethane (1) + Propane (2)					
-0.16	0.07	0.10	-1.42	0.07	0.11
-0.39	0.06	0.11	-3.00	-0.26	-0.18
-0.83	0.23	0.15	-3.73	0.02	0.13
-0.60	0.13	0.21	-4.92	-0.54	-0.39
-0.72	0.04	0.13	-4.92	-0.30	-0.13
-0.88	0.13	0.04	-4.66	-0.13	0.05
-0.87	0.17	0.09	-4.31	-0.16	0.03
-0.80	0.23	0.16	-3.68	-0.27	-0.11
-0.35	0.03	0.07	-2.58	-0.34	-0.22
Dioxyde de carbone (1) + R1234yf (2)					
-0,24	-0,25	-0,24	-0,01	-0,02	-0,02
-0,67	-0,27	-0,21	-3,18	-1,13	-1,17
-1,18	-0,38	-0,25	-4,44	-0,50	-0,53
-1,81	-0,53	-0,32	-7,87	-2,01	-1,96
-2,24	-0,52	-0,25	-9,53	-2,18	-1,97
-2,79	-0,71	-0,37	-2,13	-3,84	-3,42
-3,56	-1,31	-0,93	-1,63	-4,12	-3,43
-3,39	-1,21	-0,84	-1,87	-3,94	-3,11
-3,13	-1,28	-0,96	-1,19	-3,67	-2,82
-1,50	-0,62	-0,46	-5,10	-2,08	-1,56
-0,02	-0,03	-0,02	-0,03	-0,04	-0,03
2-Propanol (1) + Cyclohexane (2)					
1.78	1.62	1.63	-3.45	-2.75	-2.73
3.01	2.72	2.74	-5.00	-3.92	-3.87
3.64	3.27	3.29	-4.83	-3.58	-3.52
3.92	3.51	3.54	-3.92	-2.64	-2.58
3.82	3.41	3.44	-2.73	-1.55	-1.48
3.47	3.09	3.11	-1.75	-0.74	-0.67
2.96	2.65	2.67	-0.91	-0.13	-0.06
2.23	2.00	2.02	-0.38	0.16	0.21
1.13	1.01	1.01	0.02	0.29	0.32
Hexafluoroéthane (1) + 1, 1, 1-Trifluoroéthane (2)					
-0.04	0.03	0.04	-2.09	-1.49	-1.49
0.35	0.62	0.63	-6.82	-4.82	-4.83
0.97	1.35	1.37	-8.50	-5.66	-5.67
1.95	2.23	2.24	-0.26	1.90	1.90
1.69	1.92	1.93	0.42	2.15	2.16
1.27	1.43	1.44	0.81	2.02	2.03
0.71	0.79	0.79	0.54	1.17	1.18
-0.04	0.03	0.04	-2.09	-1.49	-1.49
0.35	0.62	0.63	-6.82	-4.82	-4.83
0.97	1.35	1.37	-8.50	-5.66	-5.67

$$\Delta T \% = 100 \times \sum((U_{exp} - U_{cal})/U_{exp})$$

$$\Delta P \% = 100 \times \sum((U_{exp} - U_{cal})/U_{exp})$$

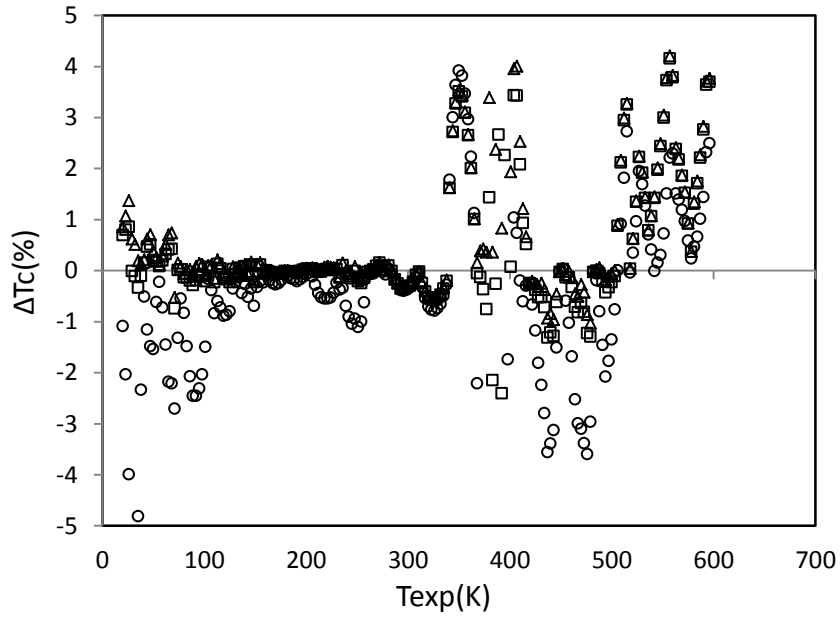


Figure D.1. Erreurs Relatives entre les températures expérimentales et les températures calculées par les modèles thermodynamiques : (\square) : par PR, (Δ) : par RKS, (\circ) : par vdW

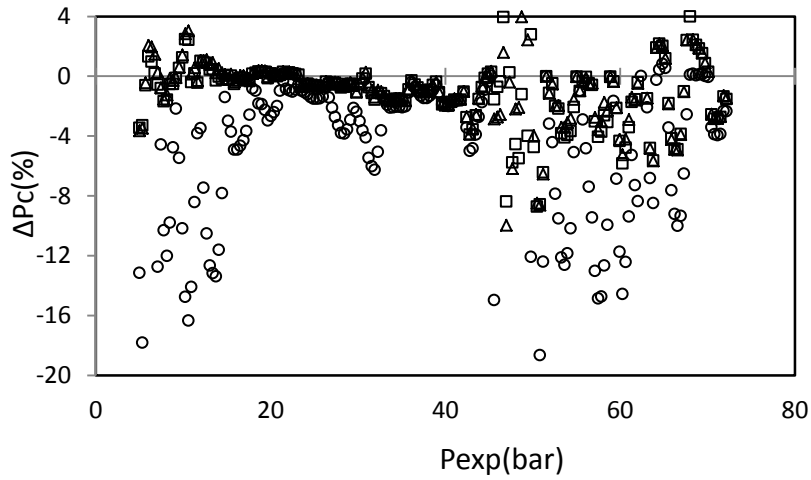


Figure D.2. Erreurs Relatives entre les pressions expérimentales et les pressions calculées par les modèles thermodynamiques : (\square) : par PR, (Δ) : par RKS, (\circ) : par vdW

ANNEXE.E : Résolution analytique (PVT) utilisant le facteur de compressibilité

Cette annexe expose la résolution d'une équation d'état (PVT) par la méthode analytique en utilisant le facteur de compressibilité à l'état critique, revenant à l'équation (2.35) :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+ubv+wb^2} \quad (\text{E.1})$$

Divisant (E.1) par $\frac{RT}{v}$, puis le multiplier par $\frac{(P)^3}{(RT)^3}$ afin de développer cette équation en terme de facteur de compressibilité critique. L'équation s'écrit alors au point critique :

$$Z_c^3 - (1 + B_c - uB_c)Z_c^2 + (A_c - uB_c - uB_c^2 + wB_c^2)Z_c - (A_cB_c + wB_c^2 + wB_c^3) = 0 \quad (\text{E.2})$$

Avec : $A_c = \frac{aP_c}{(RT_c)^2}$ et $B_c = \frac{bP_c}{RT_c}$ sont les paramètres d'équation cubique en fonction des propriétés critiques. a et b paramètres de mélange binaire (calculé à partir de la règle de mélange classique de van der WAALS), et $Z_c = Pv/RT$ est le facteur de compressibilité critique.

Comparant l'équation (E.2) avec l'équation de facteur de compressibilité critique expérimental suivante :

$$(Z - Z_c)^3 = Z_c^3 - 3Z_cZ^2 + 3Z_c^2Z - Z_c^3 = 0 \quad (\text{E.3})$$

On trouve :

$$Z_c = \frac{1}{3}(1 + B_c - uB_c) \quad (\text{E.4})$$

$$Z_c^2 = \frac{1}{3}(A_c - uB_c - uB_c^2 + wB_c^2) \quad (\text{E.5})$$

$$Z_c^3 = A_cB_c + wB_c^2 + wB_c^3 \quad (\text{E.6})$$

On exprimant A_c et B_c en fonction de Z_c , u et w :

$$A_c = 3Z_c^2 + uB_cZ_c^2 + uB_c^2 - wB_c^2 \quad (\text{E.7})$$

$$B_c = \frac{3Z_c - 1}{1 - u} \quad (\text{E.8})$$

On remplaçant (E.7) et (E.8) dans l'équation (E.2). On obtient l'équation (E.9) de 3^{ème} degré en Z_c sous la forme :

$$(12u + 6u^2 + u^3 + 8)Z_c^3 + 3(3w - 4u - 4u^2 - 3uw - 1)Z_c^2 + 3(u - 2w + 2u^2 + 2uw)Z_c + w - u^2 - uw = 0 \quad (\text{E.9})$$

Soit :

$$C_{1z}Z_c^3 + C_{2z}Z_c^2 + C_{3z}Z_c + C_{4z} = 0 \quad (\text{E.10})$$

Avec :

$$C_{1z} = 12u + 6u^2 + u^3 + 8 \quad (\text{E.11})$$

$$C_{2z} = 3(3w - 4u - 4u^2 - 3uw - 1) \quad (\text{E.12})$$

$$C_{3z} = 3(u - 2w + 2u^2 + 2uw) \quad (\text{E.13})$$

$$C_{4z} = w - u^2 - uw \quad (\text{E.13})$$

Cherchant maintenant à exprimer B_c en fonction de u et w . Utilisant pour ça les équations (E.4 à 6) et l'équation (E.7), avec des remplacements et quelques arrangements on trouve aussi une équation de 3^{ème} degré en B_c sous la forme :

$$(12u + 6u^2 + u^3 + 8)B_c^3 + 3(9w + 5u - u^2 + 5)B_c^2 + (6 + 3u)B_c - 1 = 0 \quad (\text{E.15})$$

Soit :

$$C_{1b}B_c^3 + C_{2b}B_c^2 + C_{3b}B_c + C_{4b} = 0 \quad (\text{E.16})$$

Avec :

$$C_{1b} = 12u + 6u^2 + u^3 + 8 \quad (\text{E.17})$$

$$C_{2b} = 3(9w + 5u - u^2 + 5) \quad (\text{E.18})$$

$$C_{3b} = 6 + 3u \quad (\text{E.19})$$

$$C_{4b} = -1 \quad (\text{E.20})$$

Les solutions des équations (E.10) et (E.16) sont calculées par la méthode de CARDAN. Finalement on arrivera aux expressions qui donneront les propriétés critiques du système comme suit:

$$A_c = \frac{aP_c}{(RT_c)^2} \rightarrow P_c = \frac{A_c(RT_c)^2}{a} \quad \text{et,} \quad (\text{E.21})$$

$$B_c = \frac{bP_c}{RT_c} \rightarrow T_c = \frac{bP_c}{RB_c} \quad (\text{E.22})$$

Pour exprimer T_c en fonction de A_c, B_c, a et b remplaçant (E.21) dans (E.22), en suite on trouve facilement P_c .

Finalement :

$$P_c = \frac{aB_c^2}{b^2A_c} = \frac{aB_c^2}{b^2(3Z_c^2+(u+w)B_c^2+uB_c)} \quad (\text{E.23})$$

$$T_c = \frac{aB_c}{bRA_c} = \frac{aB_c}{bR(3Z_c^2+(u+w)B_c^2+uB_c)} \quad (\text{E.24})$$

$$V_c = \frac{bZ_c}{B_c} \quad (\text{E.25})$$

ANNEXE F : Résultats obtenus pour les systèmes d'hydrofluorocarbure

On présente dans cette partie d'annexes quelques résultats obtenus concernant les mélanges binaires d'hydrofluorocarbure sous forme des tableaux et courbes.

Difluorométhane (1) +1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptafluoropropane (2)

Difluorométhane: R32/CH₂F₂: $T_c = 351.55\text{K}$, $P_c = 58.3\text{bar}$, $w = 0.271$

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptafluoropropane: R227ea/C₃HF₇: $T_c = 375.95\text{K}$, $P_c = 29.8\text{bar}$, $w = 0.3632$

Tableau F.1: Points critiques par modèles thermodynamiques pour R32 (1) +R227ea (2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,05	374.32	374.82	374.88	30.71	30.83	30.83
0,20	369.34	371.28	371.55	33.59	34.07	34.09
0,35	364.27	367.46	367.90	36.73	37.56	37.61
0,80	351.47	355.23	355.78	49.02	50.15	50.34
0,85	350.84	354.05	354.52	50.93	51.90	52.08
0,90	350.58	353.01	353.36	53.07	53.81	53.97
0,95	350.77	352.14	352.35	55.51	55.92	56.02

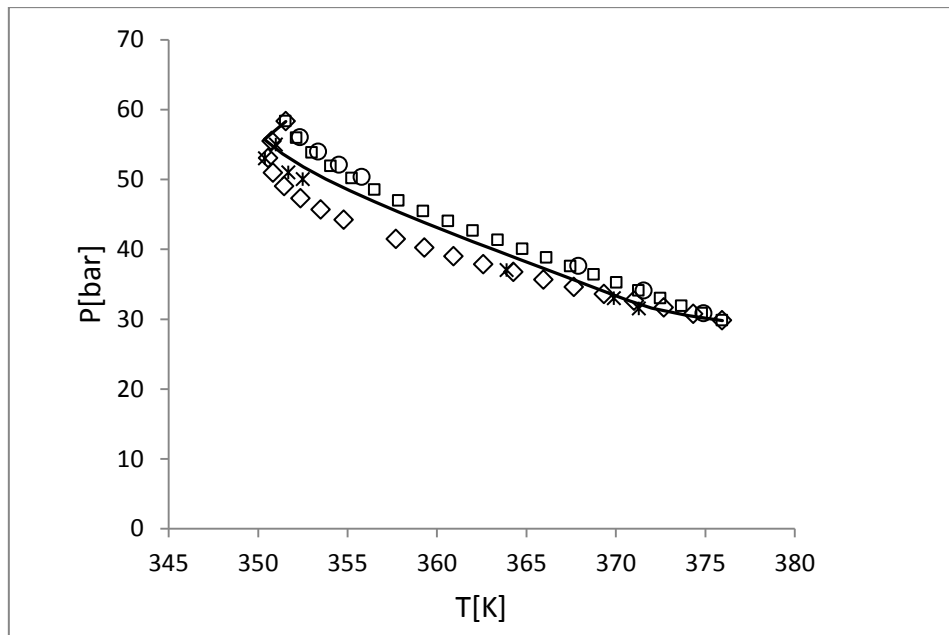


Figure F.1. Ligne critique pour R32(1) +R227ea(2) dans le plan (P, T): (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (○) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [95]

Dioxyde de Carbone (1) +1,1Difluoroéthane (2)

1,1Difluoroéthane: R152a/C₂H₄F₂: T_c =386, 41K, P_c=45.168 bar, w=0, 27521

Dioxyde de Carbone: R744/CO₂ : T_c =304.13K, P_c=73.773bar, w=0,22394

Tableau F.2: Points critiques par modèles thermodynamiques pour R744(1) +R152a(2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,05	383,37	384,09	384,19	46,71	47,32	47,32
0,20	373,60	376,41	376,80	51,40	54,01	54,02
0,35	362,73	367,36	368,01	56,12	60,83	60,90
0,80	323,23	328,67	329,51	69,01	76,08	76,55
0,85	318,36	323,03	323,75	70,21	76,35	76,81
0,90	313,50	317,06	317,62	71,38	76,10	76,50
0,95	308,72	310,76	311,09	72,55	75,26	75,52

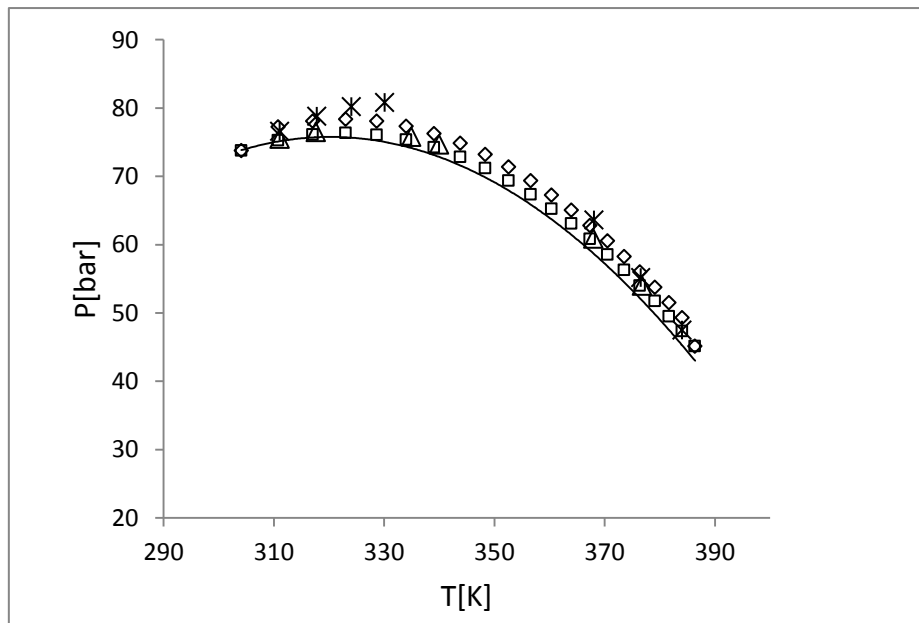


Figure F.2. Ligne critique pour R744(1) +R152a(2) dans le plan (P, T): (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (Δ) : volatilité relative; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [37]

Hexafluoroéthane (1) + 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroéthane (2)

1, 1, 1, 2-Tetrafluoroéthane: R134a/C₂H₂F₄: $T_c = 374,21\text{K}$, $P_c = 40,593\text{bar}$, $w = 0,3268$

Tableau F.3: Points critiques par modèles thermodynamiques pour R116(1) + R134a(2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,00	374,20	374,19	374,20	40,59	40,59	40,59
0,05	370,11	370,87	370,90	40,24	40,80	40,79
0,10	366,02	367,46	367,52	39,86	40,95	40,94
0,15	361,92	363,97	364,04	39,47	41,03	41,02
0,20	357,81	360,39	360,48	39,06	41,04	41,02
0,25	353,70	356,72	356,83	38,62	40,97	40,95
0,30	349,59	352,97	353,10	38,17	40,82	40,80
0,35	345,48	349,14	349,28	37,70	40,59	40,57
0,40	341,37	345,23	345,38	37,22	40,28	40,25
0,45	337,26	341,24	341,40	36,71	39,88	39,85
0,50	333,16	337,18	337,34	36,20	39,39	39,36
0,55	329,07	333,05	333,21	35,67	38,81	38,79
0,60	324,99	328,86	329,01	35,12	38,15	38,13
0,65	320,93	324,60	324,74	34,57	37,41	37,40
0,70	316,88	320,27	320,41	34,00	36,59	36,58
0,75	312,85	315,89	316,01	33,43	35,71	35,70
0,80	308,84	311,45	311,55	32,85	34,76	34,76
0,85	304,85	306,94	307,03	32,26	33,76	33,76
0,90	300,88	302,37	302,43	31,67	32,70	32,70
0,95	296,94	297,73	297,76	31,08	31,61	31,61
1,00	293,03	293,02	293,03	30,48	30,48	30,48

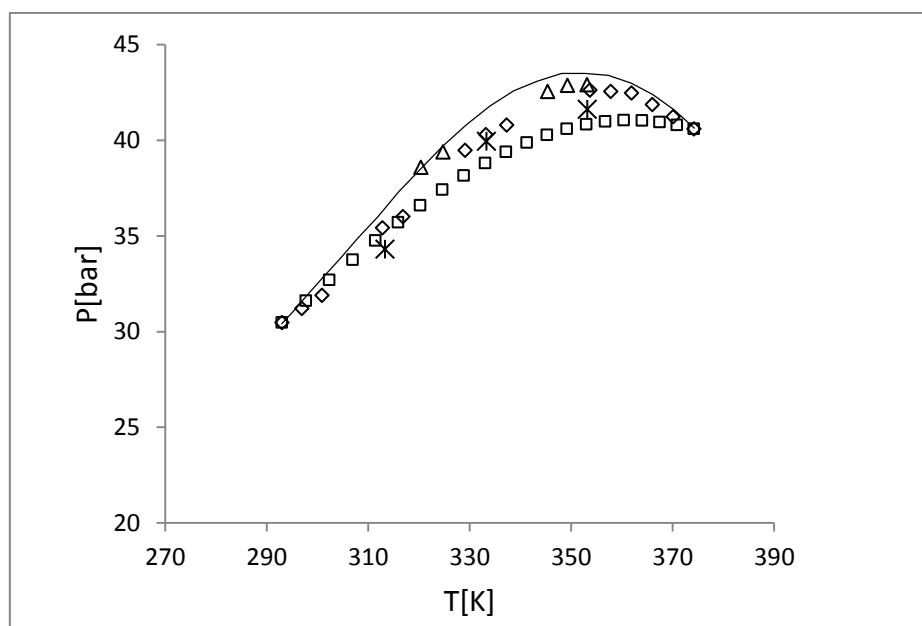


Figure F.3. Ligne critique pour R116(1)+R134a(2) dans le plan (P, T): (◇): Points critiques par la solution analytique (PVT), (□): Modèle PR; (Δ): volatilité relative; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [86]

Dioxyde de carbone (1) + 1, 1, 1, 2, 3, 3,3-Heptafluoropropane (2)

Tableau F.4 : Points critiques par modèles thermodynamiques pour R744(1) +R227ea(2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,00	375,94	375,94	375,95	29,80	29,80	29,80
0,05	374,09	374,09	374,22	31,31	31,72	31,70
0,10	372,12	372,12	372,37	32,86	33,71	33,68
0,15	370,03	370,03	370,41	34,46	35,78	35,74
0,20	367,80	367,80	368,31	36,10	37,92	37,88
0,25	365,42	365,42	366,06	37,78	40,14	40,10
0,30	362,88	362,88	363,66	39,50	42,44	42,40
0,35	360,16	360,16	361,08	41,27	44,80	44,79
0,40	357,25	357,25	358,30	43,08	47,23	47,25
0,45	354,13	354,13	355,31	44,92	49,71	49,77
0,50	350,78	350,78	352,09	48,00	52,23	52,36
0,55	347,20	347,20	348,62	50,00	54,77	54,97
0,60	343,35	343,35	344,87	53,00	57,31	57,60
0,65	339,22	339,22	340,82	55,00	59,81	60,21
0,70	334,81	334,81	336,45	58,00	62,24	62,76
0,75	330,11	330,11	331,74	60,00	64,55	65,19
0,80	325,12	325,12	326,69	62,00	66,70	67,45
0,85	319,89	319,89	321,30	64,20	68,64	69,45
0,90	314,49	314,49	315,63	66,50	70,37	71,15
0,95	309,10	309,10	309,80	69,00	71,97	72,54
1,00	304,11	304,11	304,12	73,79	73,77	73,78

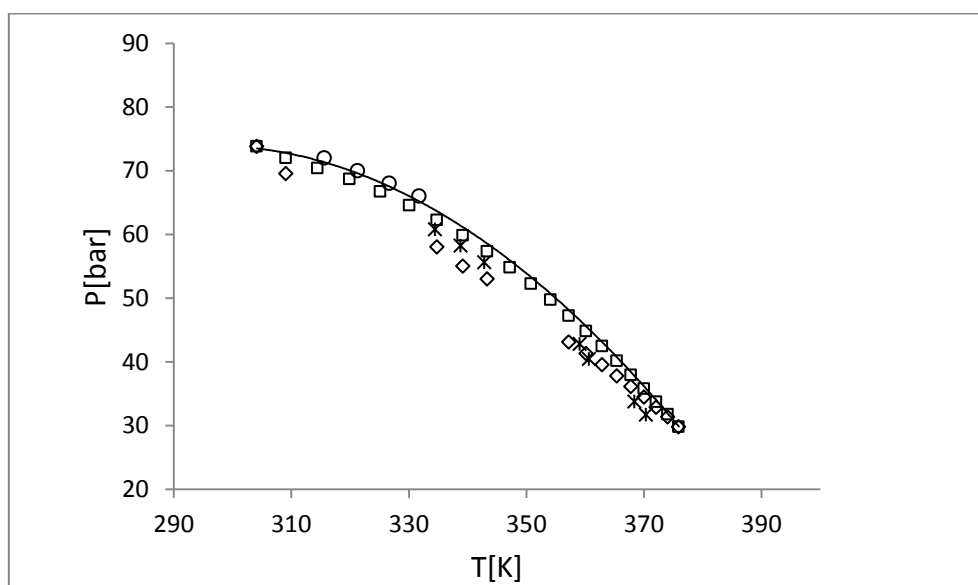


Figure F.4. Ligne critique pour R744(1) +R227ea(2) dans le plan (P, T): (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (○) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (x) : Points critiques expérimentaux [43]

Difluorométhane (1) + Propane (2)Propane: R290/C3H8: $T_c = 369.83\text{K}$, $P_c = 42.5\text{bar}$, $w = 0.1523$

Tableau F.5: Points critiques par les modèles thermodynamiques pour R32(1) +R290(2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,00	369,83	369,82	369,83	42,50	42,50	42,50
0,05	368,84	368,89	368,93	43,15	43,21	43,21
0,10	367,84	367,96	368,03	43,81	43,92	43,93
0,15	366,85	367,02	367,11	44,48	44,64	44,66
0,20	365,85	366,08	366,20	45,16	45,36	45,39
0,25	364,86	365,14	365,27	45,85	46,09	46,12
0,30	363,86	364,19	364,34	46,55	46,83	46,86
0,35	362,88	363,24	363,41	47,27	47,58	47,61
0,40	361,89	362,29	362,48	47,99	48,33	48,37
0,45	360,92	361,34	361,54	48,73	49,09	49,13
0,50	359,95	360,40	360,60	49,49	49,86	49,91
0,55	358,99	359,46	359,66	50,26	50,63	50,69
0,60	358,05	358,53	358,72	51,05	51,42	51,48
0,65	357,13	357,60	357,79	51,86	52,22	52,28
0,70	356,23	356,68	356,86	52,70	53,03	53,09
0,75	355,36	355,78	355,95	53,55	53,86	53,92
0,80	354,51	354,89	355,04	54,44	54,70	54,76
0,85	353,71	354,02	354,14	55,35	55,57	55,61
0,90	352,94	353,16	353,26	56,30	56,45	56,49
0,95	352,22	352,34	352,39	57,28	57,36	57,38
1,00	351,55	351,54	351,55	58,30	58,30	58,30

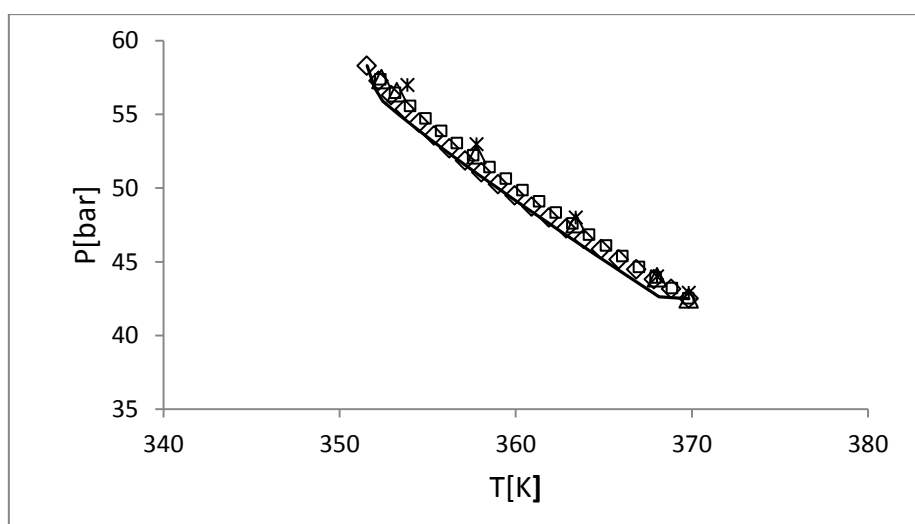


Figure F.5. Ligne critique pour R32(1) +R290(2) dans le plan (P, T): (\diamond) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (\square) : Modèle PR; (Δ) : volatilité relative; (—) : van POOLEN; (\times) : Points critiques expérimentaux [43]

Propane (1) + 1, 1, 1, 2, 3, 3,3-Heptafluoropropane (2)

Tableau F.6: Points critiques par modèles thermodynamiques pour R290(1) +R227ea(2)

x	Temperature critique [K]			Pression critique [bar]		
	vdW	PR	RKS	vdW	PR	RKS
0,00	375,95	375,94	375,95	29,80	29,80	29,80
0,05	375,38	375,56	375,59	30,28	30,30	30,30
0,10	374,83	375,18	375,23	30,76	30,80	30,81
0,15	374,29	374,80	374,87	31,26	31,32	31,33
0,20	373,76	374,42	374,51	31,77	31,85	31,86
0,25	373,25	374,05	374,15	32,29	32,39	32,40
0,30	372,76	373,67	373,79	32,82	32,94	32,95
0,35	372,29	373,30	373,44	33,37	33,50	33,52
0,40	371,85	372,94	373,09	33,93	34,07	34,10
0,45	371,43	372,58	372,74	34,51	34,66	34,69
0,50	371,04	372,24	372,40	35,11	35,27	35,30
0,55	370,69	371,90	372,06	35,72	35,89	35,92
0,60	370,37	371,57	371,74	36,36	36,53	36,56
0,65	370,10	371,26	371,43	37,02	37,19	37,22
0,70	369,87	370,97	371,13	37,70	37,86	37,90
0,75	369,70	370,70	370,85	38,42	38,56	38,60
0,80	369,58	370,46	370,59	39,16	39,29	39,32
0,85	369,53	370,24	370,35	39,94	40,04	40,07
0,90	369,54	370,06	370,14	40,75	40,83	40,85
0,95	369,64	369,92	369,97	41,60	41,64	41,66
1,00	369,83	369,83	369,83	42,50	42,50	42,50

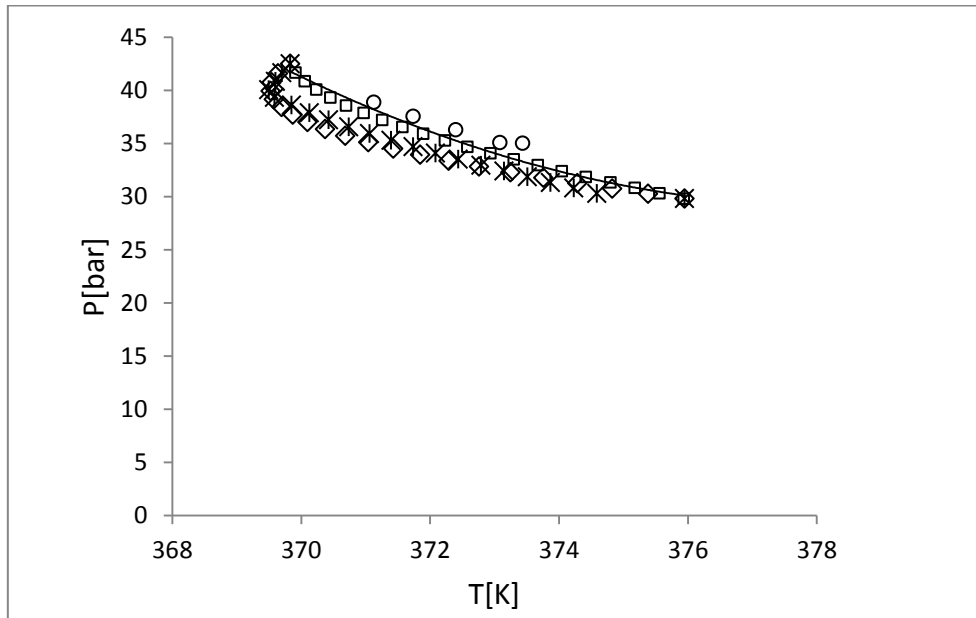


Figure F.6. Ligne critique pour R290(1) +R227ea(2) dans le plan (P, T): (◇) : Points critiques par la solution analytique (PVT), (□) : Modèle PR; (○) : Loi d'échelles; (—) : van POOLEN; (x) : Coquelet

Publication réalisé au cours de l'étude

Critical behaviour of binary mixtures: calculation by the Heidemann-Khalil Method

HICHEM GRINE, HAKIM MADANI* AND SAIDA FEDALI

*Laboratoire d'Étude des Systèmes Énergétiques Industriels, Département de Mécanique,
Faculté de Technologie, Université Batna 2, Algeria*

Received: May 5, 2019; Accepted: September 28, 2019.

The critical temperature and critical pressure are two important parameters to characterize a particular fluid. In this paper, we have studied the critical points of 24 binary mixtures containing hydrocarbon derivatives, carbon dioxide and alcohols. Computations were performed using the Heidemann-Khalil method, combined with the following equations of state (Eos): van der Waals (vdW), Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR). The Newton-Raphson method was used to solve a set of nonlinear equations in three independent variables (molar fraction x , temperature T and volume V). Comparisons between predicted and available reference data are given to evaluate the accuracy of the thermodynamic model employed. The average absolute relative error (AARE) of the simulated data was less than 0.2% for critical temperature and 3% for critical pressure. A good agreement has been found between model prediction and reference data.

Keywords: Critical point, equations of state, binary mixtures, Heidemann-Khalil algorithm, Hydrocarbon mixture

1 INTRODUCTION

The determination of critical behaviour of mixtures is essential for a variety of both practical and theoretical reasons. This information can be acquired primarily through some experimental measurements or estimated from predictive thermodynamic models.

*Corresponding author: h.madani@univ-batna2.dz.

Experimental measurements have reasonably good concurrent validity in determining critical point parameters such as temperature, pressure, etc. However, a cheaper and less time-consuming approach to estimate these critical parameters is using equations of state. From Heidemann and Khalil [1] who developed an algorithm for the calculation of mixtures critical points. Kolar and Kojima [2] predicted critical points for 15 binary systems using the PSRK group contribution equation of state. For complex binary systems, Mattedi et al [3] modified the Hicks and Young algorithm [4] to improve the prediction of critical points. Dan Nichita [5] has developed a computational modification of the Heidemann-Khalil method (1980) for calculating critical points. Maogang He et al [6] presented a new correlation, based on the computational method and newly obtained experimental data, to predict critical temperature and critical pressure of multi-component mixtures.

Specifying the locations of critical points is not an easy task and many proposals have been made to overcome this issue. The method of Li [7] was proposed for calculating critical temperatures and the method of Kreglewski and Kay [8] for critical pressures. Chueh and Prausnitz [9] proposed a new method to estimate all three critical properties for a non-polar mixture.

The aim of these methodical searches is to identify all types of critical properties that can be obtained from equations of state.

First, the thermodynamic model is described. Next, the values of critical temperature and critical pressure are calculated versus molar fraction (x) for 24 binary mixtures containing n -alkanes, carbon dioxide and alcohols. Then, the results obtained for critical properties of binary mixtures are discussed in scope of the different equations of state used. Finally, comparisons between predicted and reference data are given to evaluate the accuracy of our results.

2 THERMODYNAMIC MODEL

Sum cubic equations of state are not applicable near critical conditions and in the liquid phase. Other cubic equations enable not only the prediction of liquid behavior, but vapor-liquid equilibrium as well for hydrocarbon system. The model proposed in this study is based on the van der Waals (vdW), the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and the Peng-Robinson (PR) cubic equations of state combined with the Heidemann-Khalil algorithm. The benefit of this model is that it gives accurate predictions of the critical temperature as well as critical pressure of binary mixtures. The results obtained for binary mixtures are presented and thoroughly discussed.

2.1 The Heidemann-Khalil Method

2.1.1 Algorithm

For the calculation of critical points in mixtures, Eaton [10] used the method of Heidemann and Khalil [1], who derived the criticality conditions using a