

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Inscrit sous le N°:
Date le: 22/10/2010
Code: 4278

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN CHIMIE PHYSIQUE

(Option: Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire)

Par

Mademoiselle Souheyla MADANI

THEME

APPLICATION DE L'EQUATION D'ETAT "CPA" POUR L'ETUDE DES
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES CONTENANT DES
COMPOSES ASSOCIES



Madame	Lamia	BEDJAOUI-ALACHAER	Maître de Conférences, UABT	Présidente
Madame	Leila	BOUKLI HACENE-BENMENI	Professeur, UABT	Examineur
Madame	Sihem	DALI YAHIA- AZIZI	Maître de Conférences, UABT	Examineur
Mademoiselle	Latifa	NEGADI	Professeur, UABT	Encadreur

Année Universitaire: 2009-2010



Avant-propos

Je tiens à remercier :

Mademoiselle **Latifa Negadi**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, a encadré ce travail et m'a offert l'opportunité de réaliser ce mémoire. J'aimerais lui exprimer mes sincères remerciements, pour sa disponibilité, sa bonne humeur, son aide, ses conseils et son soutien et ses encouragements pendant tout au long de cette période.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **Bedjaoui-Alachaer Lamia**, Maître de conférence à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Madame **Boukli Hacène- Benmeni Leila**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame **Dali Yahia-Azizi Sihem**, Maître de Conférence à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir bien voulu juger le present travail.

Un grand merci à mes amis, pour leur aide, soutien et encouragement : Nesrine, Aouicha, Assma, Saadia, Salim et Adel.

Tables des Matières

Introduction

01

Chapitre I : LES EQUATIONS D'ETAT

05

<i>II.1.2. Extension de CPA aux systèmes associés</i>	69
II.1.2.1. L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	70
II.1.2.2. Le terme associative	70
II.2. LES REGLES DE MELANGES ET DE COMBINAISON	72
BIBLIOGRAPHIE	77
Chapitre III : APPLICATION DE L'EQUATION D'ETAT AUX VLE	80
III.1. CRITERES D'EQUILIBRE ENTRE LES PHASES	80
<i>III.1.1. Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur</i>	80
<i>III.1.2. Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants</i>	81
<i>III.1.3. Calculs des diagrammes de phases à l'aide des équations d'état</i>	83
III.2. APPLICATION DE L'EQUATION D'ETAT CPA	83
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	85
BIBLIOGRAPHIE	100
CONCLUSION	101



En thermodynamique, une équation d'état d'un système à l'équilibre entre phases est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir d'une relation entre température, sa pression et son volume.

A partir de l'équation d'état caractéristique d'un système physique, il est possible de déterminer la totalité des quantités thermodynamiques décrivant ce système et par suite de prédire ses propriétés.

Les équations d'état sont généralement restreintes à un type de comportement ou de phénomènes physiques donnés. Un même corps peut donc avoir plusieurs équations d'état, concernant par exemple son état thermodynamique.

De nombreux chercheurs ont proposé différentes méthodes d'estimation des propriétés thermodynamique des corps purs, des mélanges et des fractions pétrolières par application des équations d'état, ou encore en utilisant des corrélations empiriques.

Si on sait exprimer les interactions entre les particules, la thermodynamique statistique permet de calculer les grandeurs macroscopiques du fluide. L'équation d'état et l'énergie libre d'Helmholtz A peuvent être calculées à partir de la fonction de partition canonique Q . Le problème fondamental en thermodynamique moléculaire est donc l'évaluation de la fonction de partition Q , ou plus précisément de l'intégrale configurationnelle. Dans ce cas, il est essentiel de déterminer avec précision les interactions moléculaires.

Bien que le comportement des fluides purs soit important du point de vue pratique et théorique, les interactions entre les molécules dissimilaires dans les fluides génèrent une large variété de transitions de phases qui ne sont pas observées dans les fluides purs. Le comportement de phases des systèmes binaires est plus important dans la situation pratique car un grand nombre de composés coexistent.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. D'où l'introduction de règles de mélange qui permettent le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux de corps purs; L'objectif étant d'obtenir des résultats satisfaisants pour des mélanges d'un nombre quelconque de constituants.

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

La première équation d'état qui a été capable de prédire la coexistence liquide-vapeur a été proposée par van der Waals en 1873 ; Il s'agit une équation basée sur les propriétés pression, volume et température.

Plus tard, plusieurs équations d'état ont été proposées pour décrire le comportement de phases et les propriétés thermodynamique des composés purs et de leurs mélanges. Ces équations d'état sont classées en trois familles : équations d'état pour les molécules simples, les molécules en chaînes et les fluides associés.

Les équations d'état cubiques sont les équations d'état les plus fréquemment utilisées pour la conception et l'étude des procédés chimiques à l'aide des ordinateurs, elles peuvent décrire correctement les composés purs. Un succès remarquable a été réalisé par plusieurs auteurs dans le développement de la fonction généralisée qui dépend du facteur acentrique et de la température du paramètre d'attraction.

Les mélanges des fluides associés aux composés inertes se produisent souvent dans la pratique en matière de technologie et la description appropriée de leurs équilibres de phases a ainsi une importance particulière. On le sait largement que les modèles conventionnels, comme des équations d'état cubiques, ne peuvent pas décrire correctement les équilibres de phases de ce type de mélanges avec un paramètre ajustable simple.

Typiquement, deux ou plusieurs paramètres ajustables avec les règles de mélange d'un-fluide de van der Waals ou des règles de mélange complexes dépendant

des densités sont exigés si les équations d'état cubiques sont employées pour des fluides associés.

Pour ces raisons, un certain nombre d'investigations étendues et complètes ont été effectuées pendant les vingt dernières années permettant le développement de modèles appropriés pour les fluides associés. Les articles y afférant foisonnent dans la littérature et les revues sont nombreuses tels que ceux rapportés dans les travaux de Economou et Tsonopoulos (1995), Donohue et Economou (1995) et Economou et Donohue (1991).

La prédiction des équilibres de phases de systèmes contenant en outre des hydrocarbures, des alcools, ..., est nécessaire dans plusieurs procédés de l'industrie pétrolière.

Le but de notre travail est de modéliser les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires contenant des composés associés. A cet effet, nous avons utilisé une équation de type CPA.

L'équation CPA « Cubic-Plus-Association » est basée sur une combinaison de l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (1972) avec le terme d'association de la théorie de perturbation du premier ordre de Wertheim (1984-1986). Elle a été développée par Kontogeorgis et al. (1996).

Le modèle que nous proposons dans ce travail est caractérisé par un certain nombre de paramètres intervenant dans les différents termes. Leur optimisation sur des données expérimentales des propriétés thermodynamique permet d'adapter ce modèle à des systèmes contenant aussi bien des hydrocarbures, alcool ...etc.

Le présent travail entre dans le cadre d'un programme de recherche sur la prédiction des équilibres entre phases en utilisant les équations d'état pour les corps purs et les mélanges à deux ou plusieurs constituants.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposerons les équations d'état disponibles dans la littérature, en mettant l'accent sur leurs applications aux équilibres entre phases. On s'intéressera beaucoup plus aux équations d'état cubique, il s'agit des équations de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng et Robinson (1976).

Nous présenterons, ensuite dans le chapitre II, le développement théorique de l'équation d'état Cubic-Plus-Association « CPA » que nous avons choisie pour étudier les diagrammes de phases des systèmes binaires associés.

Le chapitre III comportera les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour les systèmes binaires associés contenant des alcools en présence d'hydrocarbures associés. Il s'agit principalement de :

- Méthanol + 1-Pentène 313.15 K.
- Méthanol + Cyclohexène 313.15 K.
- Méthanol + 1-Heptène 313.15 K.
- Ethanol + n-Hexane 313.15 K.
- Ethanol + n-Nonane 343.21 K.
- Ethanol + 1-Hexène 313.15 K.
- 1-Propanol + n-Heptane 323 K.
- 1-Propanol + 1-Heptène 313.15 K.
- 1-Butanol + n-Heptane (313.15, 323.15, 333.15 K).
- 1-Butanol + Cyclohexane (313.15, 298.15 K).
- 1-Butanol + Toluène (313.15, 373.15 K).
- 1-Butanol + n-Hexane 333.15 K.
- 1-Butanol + 1-Octène 333.15 K.
- 1-Butanol + n-Pentane 303.15 K.
- 1-Butanol + Benzène 318.15 K.
- 1-Butanol + n-Décane 373.15 K.
- Toluène + 1-Pentanol 303.15 K.
- Pentane + 1-Pentanol 303.15 K.
- Cyclohexane + 1-Hexanol 323.15 K.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle CPA sont comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature ou mesurées par les membres de notre groupe.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Les équations d'état jouent un rôle important dans le domaine de la chimie et du génie chimique, en particulier dans la compréhension et dans l'étude des équilibres entre phases des fluides et des mélanges de fluides.

A l'origine, les équations d'état ont été utilisées, principalement, pour les composés purs. Lorsque la première équation d'état a été appliquée aux mélanges, ce fut uniquement pour les mélanges de composés non polaires (Soave, 1972 ; Peng et Robinson, 1976) et de composés légèrement polaires (Huron et al., 1978 ; Asselineau et al., 1978 ; Graboski et Daubert, 1978). Depuis, les équations d'état ont été développées très rapidement pour le calcul des équilibres entre phases des mélanges non polaires et polaires.

L'avantage de l'équation d'état est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses. Elles peuvent être utilisées pour la représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide ainsi que des équilibres des fluides supercritiques.

Plusieurs équations d'état ont été proposées dans la littérature avec des bases empiriques, semi-empirique ou théoriques. Des revues importantes peuvent être trouvées dans les travaux de Martin (1979), Gubbins (1993), Tsonopoulos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994) et Donohue et Economou (1995).

Le choix de telle ou telle équation reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue un certain nombre des équations d'état en mettant l'accent sur les applications particulières aux équilibres entre phase dont on s'intéresse beaucoup plus aux équations d'état cubiques.

I.1. L'équation d'état du gaz parfait

L'équation d'état est une fonction mathématique, elle contient des variables d'un gaz P (pression), V (volume), T (température) et n (nombre de mole) : $f(P, V, T, n) = 0$.

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfait découlant de la loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = RT \quad \text{pour 1 mole} \quad (1.1)$$

Où R est une constante qui dépend de la composition moléculaire du gaz et égale à $8.3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Tous les gaz réels représentent l'écart par rapport au gaz parfait (idéal), et cet écart est donné par le facteur de compressibilité :

$$PV = nZRT \quad \text{et pour une mole} \quad Z = PV \backslash RT \quad (1.2)$$

Van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r définis de la manière suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (1.3)$$

Où T_c et P_c sont la température critique et la pression critique, respectivement.

Alors, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r, P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z : c'est la loi des états correspondants.

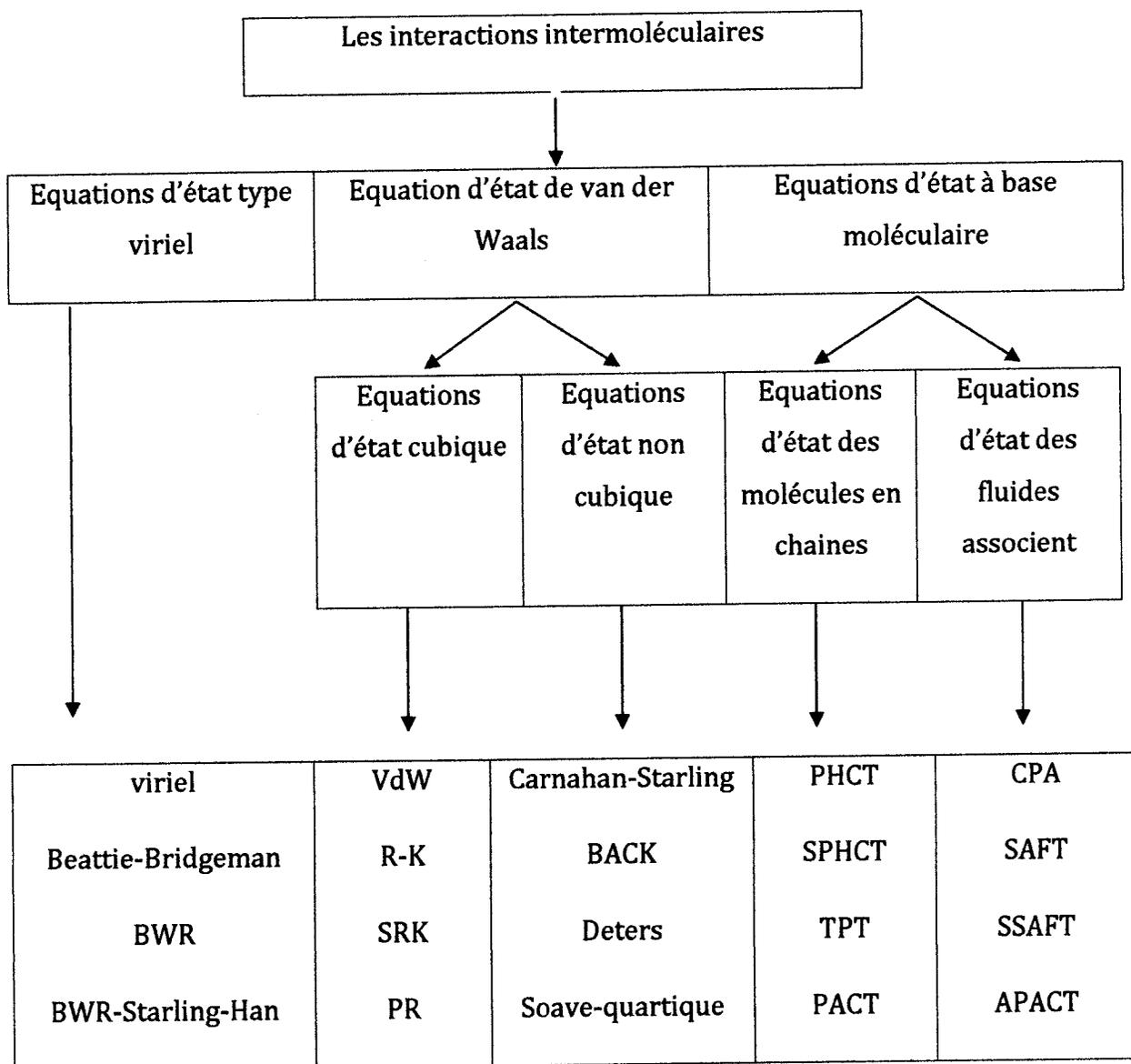
Dans sa forme simple, les états correspondants fonctionnent avec les molécules sphériques. D'autres molécules non polaires s'écartent mais il est possible de les relier en introduisant juste un autre paramètre (Z : facteur de compressibilité par Meissner et Seferian ; ω : facteur acentrique par Pitzer et α_c : facteur de Riedel).

Parmi ces paramètres uniquement ω est utilisé dans les équations d'états.

$$\omega = -(\log P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{Facteur acentrique de Pitzer}) \quad (1.4)$$

$$\text{Avec } P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_C} \tag{1.5}$$

Tableau I.1. Classification de différent type d'équations d'état, avec sélection de chaque équation avec son groupe.



Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \tag{1.6}$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$ exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule. Pitzer et ses collaborateurs rapportent les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des coordonnées réduites T_r et P_r alors qu'Edmister propose les mêmes valeurs sous forme de diagrammes.

Il existe des centaines d'équations d'état mais quelques unes sont les plus utilisées et on résume ces équations dans le tableau suivant.

I.2. Les équations d'état dérivées du développement du viriel

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est l'équation du viriel. Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (1.7)$$

On peut, également, définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (1.8)$$

Les coefficients B , B' , ... et C , C' , ... sont appelés respectivement second, troisième, coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois, Pour un fluide pur, les coefficients de viriel dépendent que de la température :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - (B)^2}{(RT)^2} \quad (1.9)$$

Si la pression tend vers zéro, on peut négliger le 2^{ème}, 3^{ème} termes et on aura l'équation d'état des gaz parfait à pression modérée :

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad \text{Ou} \quad Z = 1 + B'(T)P \quad (\text{I.10})$$

L'équation de viriel en volume peut être établie à partir d'un modèle tenant compte des interactions moléculaire binaire (coefficient B) et tertiaire (coefficient C), si on désigne par $\varphi(r)$ le potentiel d'interaction entre 2 molécules distantes de r :

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\varphi(r)}{KT}\right) - 1 \right] r^2 dr \quad (\text{I.11})$$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donnée naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression.

Les coefficients B et C peuvent être déterminés à partir de l'expression suivante

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

Qui peut être écrite ainsi également

$$(Z-1)V = B + \frac{C}{V} \quad (\text{I.12})$$

$(Z-1)V$ est en fonction de $\frac{1}{V}$ (linéaire) dans le domaine où s'applique l'équation d'état. L'ordonnée à l'origine est le coefficient B alors que la pente est le coefficient C.

En conclusion, nous pouvons dire que dans le domaine des précisions modérées l'équation de viriel en V ou en P bien que limitée au second terme conduit à d'excellents résultats grâce à la corrélation de Pitzer. Son application ne nécessite que la connaissance des coordonnées critique et le facteur acentrique.

Tarakad et Danner (1976) ont trouvé que cette équation donne de meilleurs résultats pour l'enthalpie.

I.3. Equation de van der Waals

L'équation de van der Waals, proposée en 1873 (Rawlinson, 1988), est la première équation capable de représenter la coexistence liquide-vapeur. Elle introduit deux corrections dans la loi des gaz parfait :

- L'existence d'un volume non nul et incompressible (volume exclu).
- L'existence des forces d'interaction entre les molécules.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{et} \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (I.13)$$

Où P représente la pression, T est la température, V le volume et R la constante universelle des gaz parfaits. Le paramètre "a" est la mesure des forces attractives entre les molécules et le paramètre "b" est le co-volume occupé par les molécules. (si les molécules sont représentées par des sphères dures de diamètre σ , alors $b = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}$).

van der Waals a postulé que l'énergie cohésive des molécules peut se décomposer en une partie répulsive ou volumétrique, $U_{\text{rep}}(r)$ et une partie attractive U_{att} .

Dans l'approximation faite par van der Waals, $P_{\text{attr}} = -a/V^2$, a étant une constante. Ceci revient à considérer que le développement de l'énergie interne $U(T, V)$ du fluide est limité aux deux premiers termes :

$$U(T, V) = U^*(T) - \frac{a}{V} \quad (* : \text{relatif au système parfait}) \quad (I.14)$$

Aux très fortes densités (cas de la phase liquide), les forces de répulsion deviennent prépondérantes. L'existence de ces forces permet d'attribuer un volume propre aux molécules.

On considère que les propriétés configurationnelles d'un liquide sont essentiellement déterminées par ces forces répulsives. Les forces attractives intervenant

uniquement comme des perturbations. Dans l'hypothèse de van der Waals, la pression répulsive est calculée à partir de l'équation d'état du gaz parfait en tenant compte du volume d'exclusion ou covolume b qui représente le volume interdit lors du contact entre deux molécules :

$$P_{rep} = \frac{RT}{V-b} \quad (I.15)$$

Finalement l'équation de van der Waals s'écrit comme la somme de pression répulsive et pression attractive $P = P_{rep} + P_{attr}$.

van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques ne dépend que des paramètres réduits T_r , P_r et V_r .

$$P_r = \frac{P}{P_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (I.16)$$

Pour la détermination des paramètres de l'équation de van der Waals, il existe deux alternatives :

- a. La première consiste à choisir des paramètres qui permettent de reproduire des données expérimentales, généralement la pression de vapeur saturante et la densité liquide ou vapeur. Avec l'équation de van der Waals dont les coefficients ne dépendent pas de la température, une seule température suffit, pour les autres équations, par contre, où ces paramètres seront fonction de la température, il est nécessaire régresser ces paramètres sur un intervalle de température.
- b. La deuxième procédure, qui reste la plus recommandée, utilise la condition du point critique, donnée par l'équation (I.16), pour obtenir les valeurs de ces paramètres aux points critiques. Une correction qui dépendra de la température (i.e. $a(T) = a_c \cdot \alpha(T)$, égale à l'unité au point critique et ajusté pour permettre de mieux reproduire tout l'intervalle de température).

Pour $T = T_c$, $P = P_c$ et $V = V_c$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c=T} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c=T} = 0 \quad (1.17)$$

Ceci est dû au fait que l'isotherme critique possède une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique.

Par application de ces contraintes critiques, on aboutit aux relations :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1.18)$$

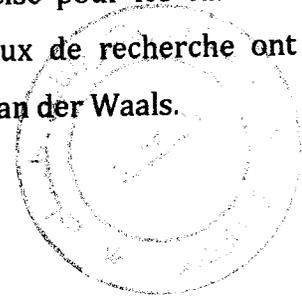
$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (1.19)$$

On admet que les paramètres a et b sont des valeurs indépendantes de la température.

Les valeurs numériques des paramètres Ω_a , Ω_b et du facteur de compressibilité étant :

$$\Omega_a = \frac{27}{64}, \quad \Omega_b = \frac{1}{8}, \quad Z_c = \frac{3}{8} \quad (1.20)$$

L'équation de van der Waals donne une description qualitative des phases liquide-vapeur et transition des phases, mais rarement précise pour les calculs des propriétés critique. C'est la raison pour laquelle, les travaux de recherche ont été effectués pour améliorer les résultats à base de l'équation de van der Waals.



1.4. Modification du terme attractif

Plusieurs modifications du terme attractif ont été proposées. Le tableau (1.2) contient les principales modifications.

Trois modèles sont les plus importants pour la modification de l'équation d'état de van der Waals : Il s'agit des équations de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson qui seront passées en revue en détail ultérieurement.

Benedict et al. (1940) ont suggéré une équation d'état à plusieurs paramètres, connue sous le nom de l'équation de Benedict-Webb-Rubin (BWR).

$$p = \frac{RT}{V} + \left(\frac{B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2}{V^2} \right) + \left(\frac{bRT - a}{V^3} \right) + \frac{\alpha a}{V^6} + \left(\frac{c}{V^3 T^2} \right) \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \quad (1.21)$$

Où A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , α , γ sont huit paramètres ajustables. L'équation BWR peut être utilisée pour les composés supercritiques ainsi que dans la région critique. Toutefois, elle présente trois inconvénients majeurs :

- Les paramètres de chaque composé doivent être déterminés séparément par la réduction des données pression-volume-température (P-V-T) et équilibres liquide-vapeur (ELV).
- Le grand nombre de paramètres ajustables rend son extension aux mélanges difficiles.
- Sa complexité analytique rend le temps de calcul important.

Fuller (1976) a proposé une équation d'état à trois paramètres de la forme suivante:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + cb)} \quad (1.22)$$

Avec un paramètre additionnel noté « c » au point critique :

$$\beta_c = \frac{b}{V_c} \quad (T=T_c) \quad (1.23)$$

Au même point, on obtient également :

$$c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4} - \frac{3}{2}} \right) \quad (1.24)$$

$$b = \Omega_b(\beta) \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.25)$$

$$\Omega_b(\beta) = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (1.26)$$

$$a(T) = \frac{\Omega_a(\beta) R^2 T_c \alpha(T)}{P_c} \quad (1.27)$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (1.28)$$

$$a^{1/2}(T) = 1 + q(\beta)(1 - T_r^{1/2}) \quad (1.29)$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m \quad (1.30)$$

$$m = 0.480 + 1.5740\omega - 0.176\omega^2 \quad (1.31)$$

$$Z_c(\beta) = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{-(1-\beta_c)(2+c_c\beta_c) - (1+c_c\beta_c)}{(2+c_c\beta_c)(1-\beta_c)^2} \quad (1.32)$$

La modification de Fuller possède deux caractéristiques :

- L'équation d'état conduit à un facteur de compressibilité variable.
- Une nouvelle fonction de la température universelle est incorporée dans l'équation, rendant les paramètres « a » et « b » fonctions de la température.

L'équation de Fuller peut être réduite aux équations de Soave-Redlich-Kwong et van der Waals. Si $\beta_c=0.259921$, alors on a $c=1$, $\Omega_a=0.4274802$, $\Omega_b=0.0866404$, $Z_c=0.333$

Tableau I.2. Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme attractif de van der Waals.

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen (Sandler 1994)	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + (b(T)+c)V - b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + uVb + wb^2}$
Harmens -Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + Vcb - (c-1)b^2}$
Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel-Teja	1982	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi et al.	1983	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera	1986	$\frac{a(T)}{(V^2 + 2bV - b^2)}$

Tableau I.3. Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme répulsif de van der Waals.

Equation	Année	terme répulsif
Reiss et al.	1959	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Theile	1963	$\frac{RT(1+y+y^2)}{V(1-y)^3}$
Guggenheim	1965	$\frac{RT}{V(1-y)^4}$
Carnahan-Starling	1969	$\frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3}$
Scott	1971	$\frac{RT(V+b)}{V(V-b)}$
Boublik	1981	$\frac{RT(1+(3\alpha-2)y+(3\alpha^2-3\alpha+1)y^2-\alpha^2y^3)}{V(1-y)^3}$

La modification la plus largement utilisée est l'équation de Carnahan-Starling (1969) qui donnent une expression précise pour le facteur de compressibilité des fluides de sphères dures. La forme de l'équation est :

$$Z_c = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} \quad (I.33)$$

Avec $y=b/4v$ (b est le volume occupé par une mole de molécule).

Pour améliorer la précision de l'équation d'état de van der Waals, Carnahan et Starling ont introduit l'équation (I.33) dans le terme classique $RT/(v-b)$. Le résultat est :

et l'équation de Soave-Redlich-Kwong est obtenue. Si β_c a une valeur de $1/3$, alors $c=0$, $\Omega_a=0.421875$, $\Omega_b=0.125$, $Z_c=0.375$ et l'équation de van der Waals est alors obtenue.

Fuller (1976) a indiqué que la modification proposée produit une erreur relative inférieure à 5% pour la corrélation des volumes de la phase liquide. Dans la majorité des cas, elle améliore, également, les déviations pour la pression de vapeur de l'équation de Soave-Redlich-Kwong originale. Les résultats des calculs indiquent que cette équation est capable, également, de décrire les molécules polaires avec une précision raisonnable.

Le tableau (I.2) montre que l'amélioration de la majorité des équations d'état proposées réside dans l'addition des paramètres ajustables. Néanmoins, l'inconvénient des équations d'état à trois paramètres ou plus est que les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir de données supplémentaires relatives au composé pur. Elles nécessitent une ou plusieurs règles de mélanges additionnelles lorsque l'équation est généralisée aux mélanges. Les équations de RK et SRK sont simples et précises puisqu'elles nécessitent peu d'informations, sauf les propriétés critiques et le facteur acentrique pour estimer les paramètres généralisés « a » et « b ». Il s'ensuit que malgré le développement d'un grand nombre d'équations d'état, les équations de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson restent les plus utilisées dans l'industrie et donnent, parfois, de meilleurs résultats que les équations alternatives (Palenchar et al., 1986).

1.5. Modification du terme répulsif

Une autre manière de modifier l'équation de van der Waals est d'examiner le terme répulsif du fluide de sphère dure. Plusieurs représentations précises ont été développées pour les interactions répulsives des sphères dures et incorporées dans l'équation d'état. Parmi les différentes propositions rapportées, nous en avons résumées quelques unes dans le tableau (I.3).

$$p = \frac{RT(1+y+y^2-y^3)}{V(1-y)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (1.34)$$

Les paramètres « a » et « b » peuvent être obtenus en utilisant les propriétés critiques ($a = 0.4963R^2T_c^2/P_c$, $b = 0.18727RT_c/P_c$).

Sadus (1993) a démontré que l'équation peut être utilisée pour prédire l'équilibre de type III pour les mélanges non polaires avec une précision considérable.

L'équation de Guggenheim (1965) est une simple alternative à l'équation de Carnahan-Starling. Elle incorpore, également, un terme répulsif de sphère dure amélioré en conjonction avec la simple description de van der Waals des interactions attractives :

$$p = \frac{RT}{V(1-y)^4} - \frac{a}{V^2} \quad (1.35)$$

Les paramètres de l'équation a et b sont déterminés à partir des propriétés critique ($a=0.49002 R^2T_c^2/P_c$, $b=0.18284 RT_c/P_c$).

L'équation de Guggenheim a été utilisée pour prédire les propriétés critiques de divers mélanges binaire (Hicks et Young, 1976 ; Hurle et al., 1977 a & b ; Waterson et al., 1977 & 1978 ; Semmens et al., 1980 ; Sadus et Young, 1985a & b ; Waterson et Young, 1978 ; Toczylkin et Young, 1977 , 1980 a & b ; Sadus, 1992 a & 1994). Malgré la diversité des systèmes étudiés, de bons résultats ont été rapportés. Les équilibres liquide-liquide critique de type II ont, également, été représentés convenablement. Par contre, les calculs concernant l'équilibre du type III sont semi quantitatifs (Christou et al., 1986). L'équation de Guggenheim est, également, satisfaisante dans les calculs des propriétés critiques liquide-gaz (Sadus et Young, 1988) et des transitions critiques pour les mélanges ternaires (Sadus, 1992a ; Wei et Sadus, 1994b).

Boublik (1981) a généralisé le potentiel de sphères dures de Carnahan-Starling aux molécules de géométries arbitraires par l'introduction du paramètre de non sphéricité (α). Svejda et Kohler (1983) ont employé l'expression de Boublik en conjonction avec le concept du Kihara (1963) du « hard convex body » (HCB) pour obtenir l'équation d'état de van der Waals généralisée (HCB vdW).

$$p = \frac{RT(1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (I.36)$$

Sadus et al. (1988) et Christou et al. (1991) ont utilisé l'équation précédente pour calculer les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges binaires contenant des molécules non sphériques. Les résultats obtenus ont été légèrement meilleurs que ceux obtenus à l'aide de l'équation de Guggenheim. Sadus (1993) a proposé une procédure alternative pour obtenir les paramètres de l'équation d'état (I.38).

Sadus (1994) a comparé les facteurs de compressibilité prédits par les équations de van der Waals, Guggenheim et Carnahan-Starling avec les données de la simulation moléculaire (Alder et Wainwright, 1960 ; Barker et Henderson, 1971) pour un fluide de sphères dures. Les résultats ont démontré que le terme sphère dure de l'équation de Guggenheim est aussi précis que le terme de Carnahan-Starling pour les faibles et moyennes densités.

1.6. Modification des termes attractif et répulsif

D'autres équations d'état ont été élaborées par la modification des deux termes attractif et répulsif, ou par la combinaison d'un modèle précis de sphères dures avec une contribution attractive empirique dépendant de la température.

Carnahan et Starling (1972) ont combiné le terme attractif de Redlich -Kwong avec leur terme répulsif :

$$p = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \quad (I.37)$$

Leurs résultats ont démontré que cette combinaison améliore la prédiction des densités des hydrocarbures et l'équilibre de la phase supercritique. De Santis et al. (1976) ont, également, testé l'équation (I.37) et ont conclu qu'elle fournit de bons résultats dans le cas des composés purs à partir du gaz idéal jusqu'aux liquides saturés. Lorsqu'elle est appliquée aux mélanges pour prédire l'équilibre liquide-vapeur, une

bonne précision peut être obtenue dans un large intervalle de température et de pression.

McElroy (1993) a combiné le modèle sphère dure de Guggenheim avec le terme attractif de l'équation de Redlich-Kwong :

$$P = \frac{RT}{V(1-y)^4} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (I.38)$$

La précision de cette équation n'a pas encore été largement testée.

Christoforakos et Franck (1986) ont proposé une équation d'état qui utilise l'expression de Carnahan-Starling pour le terme répulsif et le modèle du puits de potentiel carré pour les interactions intermoléculaires attractives.

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3}{(V-\beta)^2} - \frac{4\beta RT}{V^2}(\lambda^3 - 1) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right] \quad (I.39)$$

Où $\beta = b (T_c/T)^{3/m}$, m est assigné d'une valeur de 10, et V représente le volume molaire. Les paramètres de cette équation peuvent être dérivés à partir des propriétés critiques :

$$b = 0.04682RT_c / P_c \quad (I.40)$$

$$\frac{\varepsilon}{R} = T_c \ln \left[1 + 2.65025 / (\lambda^3 - 1) \right] \quad (I.41)$$

Le paramètre ε reflète la profondeur du potentiel intermoléculaire du puits carré et λ est la largeur relative du puits. Cette équation a été appliquée avec succès aux diagrammes de phases de quelques mélanges aqueux binaires à température élevée et sous pression élevée (Christoforakos et Franck, 1986).

Heilig et Franck (1989 & 1990) ont modifié l'équation d'état de Christoforakos-Franck. Ils ont, également, employé la représentation des forces attractives entre les sphères dures dépendant de la température de Carnahan-Starling (1969) et la représentation du puits carré pour les forces attractives.

$$P = \frac{RT(V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3)}{V(V-\beta)^2} + \frac{RTB}{V^2 + (C/B)V} \quad (I.42)$$

Où $b = b_c(T_c/T)^z$, b_c est le volume moléculaire critique et $Z=0$. Les termes B et C dans l'équation (I.42) représentent les contributions des second et troisième coefficients de viriel, respectivement, d'un fluide de sphères dures en interaction via le potentiel du puits carré. Ce potentiel est caractérisé par trois paramètres reflétant la distance intermoléculaire (σ), l'attraction intermoléculaire (ϵ/RT) et la largeur relative du puits λ .

Des calculs précis des propriétés critiques des mélanges binaires et ternaires (Heilig et Franck, 1989 & 1990) ont été reportés. Shmonov et al. (1993) ont utilisé l'équation (I.42) pour prédire l'équilibre entre phases, sous pression élevée, pour le mélange eau + méthane et ont indiqué que l'équation de Heilig-Franck est plus précise que les autres équations d'état « sphère dure + terme attractif » pour le calcul des équilibres entre phases contenant une molécule polaire.

Shah et al. (1994) ont développé également une équation d'état. Ils ont utilisé Z_{hs} et Z_{attr} comme les contributions répulsive et attractive du facteur de compressibilité, respectivement.

$$Z_{hs} = \frac{V}{(V - k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 V}{(V - k_0\alpha)^2} \quad (I.43)$$

$$Z_{attr} = \frac{aV^2 + k_0\alpha cV}{V(V+e)(V - k_0\alpha)RT} \quad (I.44)$$

Où $\alpha = 0.165V_C \left\{ \exp \left[-0.03125 \ln \left(\frac{T}{T_C} \right) - 0.0054 \left\{ \ln \left(\frac{T}{T_C} \right) \right\}^2 \right] \right\}^3$ représente le volume molaire de la sphère dure du fluide, $k_0 = 1.2864$, $k_1 = 2.8225$, « e » est une constante et « a » et « c » sont des paramètres dépendant de la température. Une nouvelle équation, appelée équation d'état quartique, a été formée comme suit :

$$P = \frac{RT}{(V - k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 RT}{(V - k_0\alpha)^2} - \frac{aV + k_0\alpha c}{V(V+e)(V - k_0\alpha)} \quad (I.45)$$

Elle nécessite seulement trois propriétés d'un fluide, T_c , V_c et le facteur acentrique, pour être capable de reproduire précisément les données P-V-T et les propriétés thermodynamiques.

Shal et al. (1994) ont comparé leur équation quartique avec les équations d'état de Peng-Robinson (1976) et Kubic (1982). Ils ont conclu qu'elle était plus précise que les deux autres équations.

Lin et al. (1996) ont développé l'équation d'état quartique généralisée (équation (I.51)) aux fluides polaires. Appliquée à ces fluides, cette équation nécessite quatre propriétés caractéristiques des composés purs : La température critique, le volume critique, le facteur acentrique et le moment dipolaire. Ils ont calculé les propriétés thermodynamiques pour 30 composés polaires et les ont ainsi comparées aux valeurs expérimentales et à l'équation de Peng-Robinson pour sept composés polaires. Leurs résultats ont montré que plusieurs propriétés thermodynamiques prédits par l'équation quartique généralisée sont en bon accord avec les données expérimentales pour un large intervalle d'état et pour diverses propriétés thermodynamique. L'équation quartique généralisée permet une bonne amélioration dans le calcul d'enthalpies, du second coefficient du viriel et des propriétés P-V-T.

1.7. Les équations d'état cubiques

De nombreuses équations d'état d'une formulation voisine de celle de van der Waals ont été développées. Sont connues en particulier les équations de Clausius, de Berthelot, et plus récemment, celle de Redlich-Kwong (1949) qui a donné lieu à de nombreuses équations dérivées dont celles de Soave (1972) ou Peng-Robinson (1976).

Les équations d'état cubiques sont les plus utilisées car elles sont faciles à comprendre et faciles d'application.

Une analyse a été initialisée (Martin, 1979) par la composition de la plupart des formes d'équations d'état cubique volumétrique, avec la pression P , la fonction de volume spécifique V , la température T , et R constante universelle des gaz parfait :

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha(T)}{(V+\beta)(V+\gamma)} + \frac{\delta(T)}{V(V+\beta)(V+\gamma)} \quad (1.46)$$

Comme son nom l'indique, l'équation d'état cubique est un polynôme d'ordre 3 développé en fonction du volume et contient les exposants d'ordre 1, 2, 3.

Equation	U	W	B	A
VDW	0	0	$\frac{RT_C}{8P_C}$	$\frac{27 R^2 T_C^2}{64 P_C}$
RK	1	0	$\frac{0.08664RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748R^2 T^{2.5}}{P_C T^{1/2}}$
SRK	1	0	$\frac{0.08664RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748R^2 T_C^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_C}$ $f\omega = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2$
PR	2	-1	$\frac{0.07780RT_C}{P_C}$	$\frac{0.45724R^2 T_C^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_C}$ $f\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

Les équations d'état proposées sont une forme généralisée de l'équation de van der Waals. En remplaçant le dénominateur V^2 dans le terme attractif de l'équation originale par une expression quadratique en volume, on obtient l'équation suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (1.47)$$

Et en fonction de facteur de compressibilité :

$$Z^3 - (1 + B^* - u B^*) Z^2 + (A^* + w B^{*2} - u B^* - u B^{*2}) Z - A^* B^* - w B^{*2} - u B^{*3} = 0 \quad (1.48)$$

$$\text{Où } A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad \text{et } B^* = \frac{bP}{RT} \quad (1.49)$$

a, b, u et w sont des paramètres propre pour chaque équation et qui sont illustrés dans le tableau I.4 suivant :

Les équations d'état les plus fréquemment utilisées sont l'équation de van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR).

1.7.1. Equation de Redlich-Kwong

Proposée en 1949 par Redlich et Kwong dans le but de mieux représenter les propriétés volumétriques des fluides, l'équation constitue une modification empirique du terme attractif de van der Waals en faisant varier le paramètre « a » avec la température.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (1.50)$$

On remarque que le terme répulsif ne change pas alors que le terme attractif est exprimé sous la forme suivante :

$$a = \Omega a \frac{R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad (1.51)$$

L'équation de Redlich-Kwong constitue un succès dans la modification du terme d'attraction de van der Waals lorsqu'elle est utilisée pour les mélanges.

Comme l'équation de van der Waals, pour déterminer les paramètres de l'équation de Redlich-Kwong, on applique une correction.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (1.52)$$

avec :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r) \quad (1.53)$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (T_r \text{ est la température réduite}) \quad (1.54)$$

Et comme pour l'équation de van der Waals $b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$, et par application des contraintes critiques, on détermine les valeurs des paramètres Ω_a , Ω_b et du facteur de compressibilité critique, on trouve alors : (Vidal, 1997)

$$\Omega_a = 0,42748 \quad \Omega_b = 0,086640 \quad Z_C = \frac{1}{3} \quad (1.55)$$

On peut écrire également l'équation de Redlich-Kwong en fonction du facteur de compressibilité :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z + AB = 0 \quad (1.56)$$

et

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}; \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (1.57)$$

Les résultats en ce qui concerne le calcul des masses volumiques, sont certainement améliorés, en particulier en phases vapeurs avec $Z_c = 0.333$ qui est nettement bien estimé. Par contre, pour les phases liquides, les résultats ne sont pas très satisfaisants. Les résultats restent médiocres pour les tensions de vapeur.

Plusieurs chercheurs ont procédé à la « correction » de cette équation en modifiant les ou en procédant à des calculs différents (Carnahan et Starling (1972) pour les enthalpies de la phase vapeur de différentes substances; Joffe et Zudkevith (1966) pour la représentation de la fugacité pour des mélanges de gaz...).

Sadus (1996) a maintenu le terme d'attraction de Redlich-Kwong et il a remplacé le terme de répulsion par une expression proposée by Carnahan et Starling qui est basée sur le développement du viriel du modèle de gaz de sphère dure.

Usdin et Mc Auliffe ont employé l'équation sur des substances en rajoutant à P_c , T_c , et ω un quatrième paramètre valable point d'ébullition normale.

Abbott (1979) a conclu que l'équation de Redlich-Kwong représente correctement les fluides simples tels que A_r , k_r et X_e (pour le facteur acentrique nul), par contre elle n'est pas performante pour les fluides complexes (où le facteur acentrique est non nul).

L'équation d'état Redlich-Kwong a cependant été l'une des plus utilisées, et constitue en particulier l'une des composantes de la méthode qui a été proposée par Chao et Seader (1961) pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

1.7.2. Equation de Soave-Redlich-Kwong

Les équations d'état cubiques à deux paramètres ne peuvent, en fait, représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et les tensions de vapeur, et il convient de choisir une priorité. Pour cette raison, Soave en 1972 a modifié l'équation de Redlich-Kwong dans le but de calculer les tensions de vapeur des hydrocarbures en gardant la même forme d'équation et la valeur de covolume « b » mais en modifiant la valeur du paramètre d'attraction « α » avec l'introduction du facteur acentrique.

La fonction α est calculée suivant l'expression de Mathias-Copeman, qui est capable de décrire la dépendance de la température de $\alpha(T)$ avec plus de précision aux basses pressions :

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad \text{pour } T_r > 1 \quad (1.58)$$

Où m est un paramètre spécifique du constituant considéré mais sa valeur a été corrélée en fonction du facteur acentrique :

$$m = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2 \quad (1.59)$$

où ω est le facteur acentrique.

En termes de compressibilité Z , on obtient l'équation polynomiale cubique suivante :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (1.60)$$

Le développement de Soave a représenté une étape avancée dans l'application pratique des équations d'états cubique. $\alpha(T)$ de Soave définie comme une fonction des 2 paramètres T_r et ω , reste valable pour prédire la pression de vapeur des hydrocarbures à des températures au-dessus de leurs point d'ébullition et non pas à des conditions au-dessus de point critique.

La valeur de Ω_a est bien entendue la même que celle attachée à l'équation d'état de Redlich-Kwong afin que les contraintes critiques soient respectées. Il en est de même du facteur de compressibilité critique découlant de l'équation d'état (égal à 0.333), donc clairement inférieure à celle qui correspond à l'équation d'état de van der Waals, mais encore trop élevée par rapport aux valeurs expérimentale qui se situent dans l'intervalle [0.24-0.30].

Pour les températures supérieures à la température critique, il est admis que les expressions qui précèdent s'appliquent sans modification.

Pour tester la précision de l'équation de Soave, les pressions de vapeur de nombreux hydrocarbures et plusieurs mélanges binaires ont été calculées et comparées avec les données expérimentales. Contrairement à l'équation originale de Redlich-Kwong, la modification de Soave a corrélé correctement la courbe expérimentale. Elle a également été capable de prédire les diagrammes de phases des mélanges dans la région critique.

On ne s'étonnera donc pas de ce que la méthode de Soave-Redlich-Kwong conduise à un écart systématique par excès dans le calcul des volumes molaires, pour la phase liquide en particulier : pour les hydrocarbures, cet écart est particulièrement sensible quand le poids moléculaire augmente.

1.7.3. Equation de Peng Et Robinson

Peng et Robinson en 1976 ont modifié le terme d'attraction de van der Waals qui dépend du volume et on abouti à la relation :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.61)$$

Peng et Robinson ont redéfini $\alpha(T)$ comme suit :

$$a(T) = 0.45727 \left[\frac{R^2 T_C^2}{T_C} \right] \left\{ 1 + K \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (1.62)$$

et

$$\alpha(T_r) = 1 + K \left(1 - \left[\frac{T}{T_C} \right]^{0.5} \right) \quad (1.63)$$

D'où K dépend de ω facteur acentrique

$$K = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (1.64)$$

L'équation de Peng Robinson améliore légèrement la prédiction des volumes liquides et prédit un facteur de compressibilité $Z_c = 0.307$.

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + (A-2B-3B^2) Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (1.65)$$

$$A = \frac{0.45724 P_r}{T_r^2} \alpha(T) \quad \text{Et} \quad B = \frac{0.789 P_r}{T_r} \quad (1.66)$$

Peng et Robinson ont donné des exemples de l'utilisation de l'équation de Peng et Robinson pour prédire la pression de vapeur, le comportement volumétrique des systèmes d'un seul composé, et le comportement des systèmes binaire, ternaire, et à plusieurs constituants. Peng et Robinson concluent que l'équation peut être utilisée pour prédire, plus précisément les pressions de vapeur des substances pures et les rapports d'équilibre des mélanges. L'équation de Peng-Robinson s'est avérée aussi performante sinon plus que l'équation de Soave-Redlich-Kwong. Han et al. (1988) ont indiqué que

l'équation de Peng-Robinson est meilleure pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges contenant l'hydrogène et l'azote.

Les équations de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong sont utilisées largement dans l'industrie. Ces deux équations possèdent l'avantage de présenter correctement et facilement la relation entre la pression, la température et les compositions des phases dans les systèmes binaires ou à plusieurs constituants. En effet, elles nécessitent, uniquement, les propriétés critiques et le facteur acentrique, et un temps de calcul relativement court pour prédire correctement les équilibres entre phases.

Toutefois, le succès de ces modifications est limité à l'estimation de la pression de vapeur: Les calculs du volume du liquide saturé n'ont pas été améliorés.

1.8. Les équations d'état des molécules en chaînes

Ce modèle des équations a été proposé dans le but de représenter correctement les équilibres liquide-vapeur et les propriétés volumétriques des composés qui possèdent des poids moléculaires très élevés comme les polymères.

1.8.1. Equation Perturbed Hard Chain Theory (PHCT)

En 1957, Prigogine a introduit une nouvelle théorie pour expliquer les propriétés des molécules en chaînes. Cette théorie est basée sur le principe que quelques mouvements de vibration et de rotation dépendent de la densité et par conséquent influent sur l'équation d'état et autres propriétés configurationnelles.

Flory en 1965 et en se basant sur le concept de Prigogine a proposé une théorie simple pour le comportement des polymères. Elle est similaire à la théorie de Prigogine à l'exception des expressions relatives aux interactions intermoléculaires qui sont prises à partir du concept du volume libre au lieu de la théorie de réseau.

Assimilant les molécules à des « sphères dures » entre lesquelles l'énergie de répulsion est soit infinie (quand les particules sont en contact) soit nulle, et en s'inspirant des résultats de thermodynamique statistique et dynamique moléculaire; Carnahan et Starling (1969) proposent une expression du coefficient de compressibilité : (Vidal, 1997)

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (1.67)$$

Dans la quelle η est la densité réduite : $\eta = \frac{v^\circ}{v}$ et V étant le volume propre d'une mole de sphère dure.

Se basant sur la théorie de perturbation des sphères dures (Perturbed Hard Sphere Theory, PHST) pour les petites molécules (valable pour toutes les densités) et la théorie de Prigogine pour les molécules en chaînes (valable uniquement pour les densités liquides), Beret et Prausnitz (1975) ont développé une nouvelle équation d'état appelée Perturbed Hard Chain Theory (PHCT). Cette équation diffère de celles de Prigogine et de Flory en deux aspects importants (Vilmalchand et Donohue, 1989) :

- Pour augmenter le champ d'application de l'équation PHCT à toutes les valeurs de densité et de température, des expressions plus précises dans PHCT sont utilisées pour les fonctions de partition répulsive et attractive.
- Pour dépasser les limites des théories de Prigogine et Flory, PHCT en corrige le défaut majeur en mettant la limite du gaz idéal aux basses densités.

En réunissant l'expression (1.67) (Vidal, 1997) du terme de répulsion et les expressions proposées par vdW ou PR pour le terme d'attraction (Carnahan et Starling, 1972), on obtient des équations d'état qui peuvent être comparées à celles comportant le terme de répulsion de vdW. Une telle comparaison a été faite par Marchand (1984) qui a montré que, à condition de déterminer les paramètres des deux sortes d'équations de la même manière, les résultats étaient équivalents. Dohrn et Prausnitz (1990) ont

proposé également un développement du terme d'attraction de Redlich-Kwong, analogue à la forme adoptée par Behar et al. (1985).

On peut à juste titre, conclure qu'il est nécessaire de mieux tenir compte de la forme des molécules et d'élaborer un terme d'attraction moins empirique ; c'est ce qu'ont fait de nombreux auteurs, et l'on peut citer les équations BACK (Chen et Kreglewski, 1977).

On notera que le terme de répulsion dérivé de celui de Carnahan-Starling, comporte un paramètre supplémentaire, généralement ajustable et représentant la longueur de la chaîne moléculaire ou les degrés de liberté de l'édifice moléculaire. (Vidal, 1997)

L'équation d'état PHCT est dérivée de la fonction de partition (Q) suivante :

$$Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \left(\frac{V_F}{V} \right)^N \left[\exp\left(\frac{-\phi}{2KT} \right) \right]^N (q_r, v)^N \quad (I.68)$$

Telle que $q_{r,v}$ est la contribution des mouvements de vibration et de rotation de la molécule, N nombre de molécules, Λ la longueur d'onde de Broglie, ϕ le potentiel moyen, V_f le volume libre qui peuvent être calculés à partir de l'expression de Carnahan-Starling pour les sphères dures.

$$V_f = V \exp\left[\frac{(\tau/v)(3\tau/v - 4)}{(1 - \tau/v)^2} \right] \quad (I.69)$$

En général, l'équation de PHCT peut être écrite comme suit :

$$Z = Z(\text{chainedure}) - \frac{a}{RTV} \quad (I.70)$$

D'où Z est le facteur de compressibilité est défini comme suit : $Z = PV \backslash RT$

$$Z(\text{chainedure}) = 1 + c \frac{4\left(\frac{\tau}{v}\right) - 2\left(\frac{\tau}{v}\right)^2}{\left(1 - \frac{\tau}{v}\right)^3} \quad (I.71)$$

$\tau=0.7405$ (constante), $c=1\sqrt{3}$ (le nombre de degrés de liberté externes, et \bar{v} est le volume réduit. Il est défini par $\bar{v} = \frac{V}{Nrv^0}$ (v^0 étant le volume molaire compact et r le nombre de segment par molécule).

En utilisant les résultats de la dynamique moléculaire (Alder et al., 1972), la valeur de «a» peut être définie comme suit :

$$a = -R \left(\frac{\varepsilon q}{k} \right) (rv^0)^4 \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{nm}}{v^{m-1}} \right) \left(\frac{1}{r^{n-1}} \right) \quad (1.72)$$

Où εq est l'énergie caractéristique par molécule, k la constante de Boltzmann. Les coefficients A_{nm} sont des constantes sans dimension indépendantes de la nature des molécules ; «n» et «m» les indices de l'exposant dans la série de Taylor du volume réduit.

L'équation PHCT possède trois paramètres ajustables : rv^0 , $(\varepsilon q/k)$ et «c». Ils peuvent être obtenus à partir des données P-V-T pour les gaz et les liquides et des pressions de vapeur. Beret et Prausnitz (1975) ont donné les valeurs de ces paramètres pour 22 fluides purs et ont comparé la théorie avec l'expérience pour plusieurs fluides. Les résultats ont montré que PHCT était applicable pour un grand nombre de fluides. Toutefois, ils ont reporté que l'équation PHCT n'était pas bonne dans la région critique.

Cette équation est convenable pour le calcul des propriétés des fluides, néanmoins elle est limitée par sa complexité mathématique, puisqu'elle utilise le terme du volume libre du Carnahan-Starling et les séries d'Alder. Par conséquent, les calculs consomment un temps important surtout pour les mélanges. Pour simplifier les calculs des propriétés, des modifications de la théorie ont été proposées.

1.8.2. Equation Simplified Perturbed Hard Chain Theory (SPHCT)

En 1986, Kim et al ont développé une version simple de l'équation PHCT en remplaçant le terme attractif de PHCT par un terme théorique plus simple basé sur le

modèle de la composition locale de Lee et al (1985): l'équation est ainsi appelée Simplified Perturbed Hard Theory (SPHCT).

Pour les composés purs, SPHCT est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{cRT}{V} \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \frac{RT}{V} \frac{Z_m c V^* Y}{V + V^* Y} \quad (1.73)$$

L'équation SPHCT possède trois paramètres (c , T^* , et V^*) qui peuvent être évalués par le lissage, simultanément, des données de pressions de vapeur et des densités des liquides. Kim et al. (1986) ont obtenu les valeurs de ces trois paramètres pour des alcanes et des fluides polaires.

Pour généraliser l'équation SPHCT aux mélanges, Kim et al. (1986) ont proposé les règles de mélange suivantes :

$$\langle V^* \rangle = \sum_i x_i V_i^* = \sum_i x_i \frac{s_i \sigma_{ii}^3}{\sqrt{2}} \quad (1.74)$$

$$\langle c \rangle = \sum_i x_i c_i \quad (1.75)$$

$$\langle c V^* Y \rangle = \sum_{ij} x_i x_j c_i V_{ji}^* \left(\exp \frac{\varepsilon_{ij} q_i}{2 c_i K T} - 1 \right) \quad (1.76)$$

Avec les termes croisés donnés par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (1.77)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}} \quad (1.78)$$

Pour les mélanges, l'équation SPHCT devient alors :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\langle c \rangle RT}{V} \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \frac{RT}{V} \left[\frac{Z_m \langle c V^* Y \rangle}{V + \langle c V^* Y \rangle / \langle c \rangle} \right] \quad (1.79)$$

Où $\eta = \tau \langle V^* \rangle / V$ est une constante égale à 0.7405.

L'équation SPHCT conserve les avantages de l'équation de PHCT. Elle peut être, également, utilisée pour prédire les propriétés des fluides : de l'argon et méthane jusqu'aux polymères. L'équation SPHCT prédit les volumes molaires et les pressions de vapeur des composés purs de manière aussi précise que l'équation PHCT originale (Beret et Prausnitz, 1975). Elle peut, également, prédire les propriétés des mélanges, avec une précision raisonnable, en utilisant les propriétés des composés purs. Cette simple équation a été utilisée dans nombreuses applications, y compris pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement en taille (Peters et al. 1988). Van Pelt et al. (1991, 1992) ont appliqué cette simple version à l'équilibre critique binaire. Ponce-Ramirez et al. (1991) ont indiqué que l'équation SPHCT était capable de prévoir convenablement les équilibres entre phases des mélanges binaires de dioxyde de carbone + hydrocarbure pour un intervalle de températures intéressante l'industrie pétrolière. Plackov et al. (1995) ont montré que l'équation SPHCT peut être utilisée pour améliorer la qualité de la prédiction des pressions de vapeur des molécules en chaîne dans l'intervalle de température relatif à la coexistence liquide-vapeur. Van Pelt et al. (1991) ont utilisé l'équation SPHCT pour calculer les diagrammes de phases des systèmes binaires et pour classer ces diagrammes de phases en accord avec le système de van Konynenburg et Scott (1980).

1.8.3. Equation d'état pour les molécules de chaînes de sphères dures (TPT)

Le concept de chaînes de sphères dures a été la base de plusieurs essais systématiques pour améliorer les équations d'état pour les fluides réels et un point de départ important pour le développement des équations d'état précises pour les macromolécules.

Wertheim (1987) a proposé la théorie de perturbation thermodynamique (Thermodynamique Perturbation Theory, TPT) qui suppose les molécules comme des chaînes dures. Cette théorie est à la base des plusieurs équations d'état. Le concept de

TPT a été développé pour inclure les propriétés des dimères (Ghonasgi et Chapman, 1994) et l'application pour les molécules étoilées (Zhou et Hall, 1995) a été rapportée. Le travail sur les modèles de la théorie TPT reste d'actualité (Stell et al., 1999a & b).

Chapman et al. (1988) ont généralisé le modèle TPT de Wertheim pour obtenir l'équation d'état suivante en termes de facteur de compressibilité pour les chaînes dures à m segment :

$$Z_{HC} = mZ_{HS} - (m-1) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{HS}(\sigma)}{\partial \eta} \right) \quad (1.80)$$

Où $g_{HS}(\sigma)$ est la fonction de corrélation site-site de la sphère dure, σ est le diamètre de la sphère dure, $\eta = \pi m \rho \sigma^3 / 6$ est la fraction de compacité et ρ est le nombre de densité.

Le facteur de compressibilité des sphères dures peut être déterminé avec précision exactement à partir de l'équation $Z_C = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3}$ c'est la modification du terme répulsif de van der Waals proposé par Carnahan et Starling (1969). La fonction de corrélation site-site est donnée par :

$$g_{HS}(\sigma) = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \quad (1.81)$$

Ghonasgi et Chapman (1994) ont modifié l'équation TPT pour les chaînes de sphères dures par l'incorporation de l'information structurelle pour les fluides diatomique. Le facteur de compressibilité de sphère dure et de la fonction de corrélation de contact des sphères dures (g_{HS}) et des dimères durs (g_{HD}).

$$Z_m = mZ_{HS} - \frac{m}{2} \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{HS}(\sigma)}{\partial \eta} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g_{HD}(\sigma)}{\partial \eta} \right) \quad (1.82)$$

Chiew (1991) a obtenu les résultats de corrélation site-site pour les dimères :

$$g_{HD}(\sigma) = \frac{1+2\eta}{2(1-\eta)^2} \quad (1.83)$$

Chang et Sandler (1994) ont proposé deux modifications: les équations TPT-D1 et TPT-D2 dont les expressions sont, respectivement, les suivantes :

$$Z_m = m \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 + \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left(1 + \frac{\eta(5 - 2\eta)}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \frac{2\eta(2 + \eta)}{(1 - \eta)(1 + 2\eta)} \right)$$

(1.84)

$$Z_m = m \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \right) - \frac{m}{2} \left(1 + \frac{\eta(5 - 2\eta)}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \right) - \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \left(1 + \frac{\eta(3.498 - 0.24\eta - 0.414\eta^2)}{(1 - \eta)(2 - \eta)(0.534 + 0.414\eta)} \right)$$

(1.85)

Partant des concepts de Ghonasgi et Chapman (1994) et Chang et Sandler (1994), Sadus (1995) a proposé qu'en général :

$$g_{HD} = g_{HS}(\alpha\eta + c)$$

(1.86)

Où α et « c » sont des constantes obtenues par simulation moléculaire des données de g_{HS} et g_{HD} . Il a ainsi obtenu une nouvelle équation d'état appelée « Simplified Thermodynamic Perturbation Theory-Dimer » (STPT-D). La forme générale de l'équation STPT-D pour les chaînes de sphères pures est :

$$Z_m = 1 + m(Z_{HS} - 1) + (1 - m)\eta \frac{\partial \ln g_{HS}}{\partial \eta} + \frac{\alpha(2 - m)\eta}{2(\alpha\eta + c)}$$

(1.87)

Sadus (1995) a appliqué l'équation d'état STPT-D pour la prédiction du facteur du compressibilité des chaînes dures 4-, 8-, 16-, 53-, et 201-mères et du second coefficient du viriel jusqu'aux chaînes de 128-mères. La comparaison avec les données de la simulation moléculaire indiquant que l'équation d'état STPT-D prédit, généralement, le facteur de compressibilité et le second coefficient du viriel plus correctement que les autres équations d'état (équations d'état de Chiew, GF-D, TPT-D1, TPT-D2).

Par l'utilisation de quelques éléments de la théorie d'un seul fluide (one fluid theory), Sadus (1996) a développé l'équation d'état STPT-D aux mélanges de chaînes de

sphères dures sans l'addition d'autres paramètres. Le facteur de la compressibilité prédit par STPT-D a été comparé avec les données de la simulation moléculaire pour des mélanges contenant des composés possédant des segments de sphères dures identiques ou dissimilaires. Un bon accord avec les données de la simulation a été obtenu. Plus récemment une simplification de STPT-D a été proposée (Sadus, 1999b).

1.8.4. Equation d'état « Perturbed Anisotropic Chain Theory » (PACT)

Par l'introduction des effets des forces multipolaires anisotropiques dans l'équation d'état PHCT, Vimalchand et Donohue (1985) et Vimalchand et al. (1986) ont développé l'équation PACT applicable aussi bien aux simples molécules qu'aux polymères avec ou sans interactions anisotropique. L'équation PACT tient compte des effets de la différence de la taille, de la forme et des forces intermoléculaire incluant les forces dipolaires et quadripolaires. En termes de facteur de compressibilité, l'équation PACT peut être représentée comme suit :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \quad (1.88)$$

Le terme répulsif, dû aux chaînes dures, est calculé en utilisant le paramètre « c » et l'équation de Carnahan- Starling (1972) pour les molécules de sphères dures. Il a été défini comme suit :

$$Z^{rep} = c \left[\frac{4 \left(\frac{\tau}{v_d} \right) - 2 \left(\frac{\tau}{v_d} \right)^2}{\left(1 - \frac{\tau}{v_d} \right)^3} \right] \quad (1.89)$$

Où similairement à la théorie de perturbation des chaînes dures, τ est une constante (égale à 0.7405) et \bar{v}_d est le volume réduit.

Par l'extension de l'expression de perturbation de Barker et Henderson (1967) pour les molécules sphériques aux molécules en chaînes identiques, les interactions isotopiques attractives de Lennard -Jones ont été calculées comme suit :

$$Z^{ISO} = \left[Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} - 2Z_1^{LJ} \left(\frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right) \right] / \left(1 - \frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right)^2 \quad (1.90)$$

Où Z est le facteur de compressibilité, A est la fonction d'Helmholtz, L J indique Lennard-Jones, « iso » représente les interactions isotopiques.

$$\frac{A_1^{LJ}}{NkT} = \frac{c}{T} \sum_m \frac{A_{1m}}{v_d^m} \quad (1.91)$$

$$Z_1^{LJ} = \frac{c}{T} \sum_m \frac{mA_{1m}}{v_d^m} \quad (1.92)$$

Où $A_{11}=-8.538$, $A_{12}=-5276$, $A_{13}=3.73$, $A_{14}=-7.54$, $A_{15}=23.307$ et $A_{16}=-11.2$.

$$\frac{A_2^{LJ}}{NkT} = \frac{c}{T^2} \sum_m \frac{C_{1m}}{2v_d^m} + \frac{C_{2m}}{v_d^{m+1}} + \frac{C_{3m}}{2v_d^{m+2}} \quad (1.93)$$

$$Z_2^{LJ} = \frac{c}{T^2} \sum_m \frac{mC_{1m}}{2v_d^m} + \frac{(m+1)C_{2m}}{v_d^{m+1}} + \frac{(m+2)C_{3m}}{2v_d^{m+2}} \quad (1.94)$$

Avec les constantes $C_{11}=-3.938$, $C_{12}=-3.193$, $C_{13}=-4.93$, $C_{14}=10.03$, $C_{15}=11.703$, $C_{22}=4.01$, $C_{24}=-20.025$, $C_{31}=-37.02$, $C_{32}=26.93$, $C_{33}=26.673$, le paramètre « c » et les deux quantités réduites :

$$\frac{T}{T^*} = \frac{ckT}{\epsilon q} \quad \text{et} \quad \frac{v}{v_d^*} = \frac{v\sqrt{2}}{N_A r \sigma^3} \quad (1.95)$$

Où r est le nombre du segment par molécule et σ est le diamètre du segment.

Les interactions anisotropiques multipolaires sont calculées, en utilisant l'expression de Gubbins et Twu (1978), en supposant les molécules effectivement linéaires.

$$Z^{ani} = \left[Z_2^{ani} + Z_3^{ani} + 2Z_2^{ani} \left(\frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}} \right) \right] / \left(1 - \frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}} \right)^2 \quad (I.96)$$

Où « ani » représente les interactions anisotropiques.

$$\frac{A_2^{ani}}{NkT} = -12.44 \frac{c_j^{(10)}}{T_Q^2 v} \quad (I.97)$$

$$Z_2^{ani} = -12.44 \frac{c_j^{(10)}}{T_Q^2 v} \left[1 + \beta \frac{\partial \ln J^{(10)}}{\partial \beta} \right] \quad (I.98)$$

$$\frac{A_3^{ani}}{NkT} = 2.611 \frac{c_j^{(15)}}{T_Q^3 v} + 77.716 \frac{cK}{T_Q^3 v} \quad (I.99)$$

$$Z_3^{ani} = 2.611 \frac{c_j^{(15)}}{T_Q^3 v} \left[1 + \beta \frac{\partial \ln J^{(15)}}{\partial \beta} \right] + 77.716 \frac{cK}{T_Q^3 v^2} \left[2 + \beta \frac{\partial \ln K}{\partial \beta} \right] \quad (I.100)$$

Où $v = \frac{v}{v^*} = \frac{v\sqrt{2}}{N_A r \sigma^3}$ et $T_Q = \frac{T}{T_Q^*} = \frac{ckT}{\epsilon_Q q}$ avec $\epsilon_Q = \left[\frac{N_A}{\sqrt{2}} \right]^{5/3} \frac{Q_S^2}{a_S}$, a_S est la

surface d'un segment et σ le diamètre d'un segment. Le moment quadripolaire, Q est relié à l'énergie d'interaction quadripolaire par segment par $Q_S^2 = Q^2 / r(v^*)^{5/3}$.

L'équation PACT est valable pour les petites et longues molécules, pour les molécules polaires et non polaires, et à toutes les densités. Les calculs de Vimalchand et al. (1986) ont montré que l'introduction des forces multipolaires a permis la prédiction des propriétés des mélanges fortement non idéaux avec une précision raisonnable sans avoir recours aux paramètres d'interaction binaires. Pour les fluides purs, bien que la prédiction des propriétés par l'équation PACT ne fût pas aussi bonne que par les autres équations, les paramètres pour les composés purs, obtenus avec PACT, étaient relativement raisonnables.

I.9. Les équations d'état pour les fluides associés

I.9.1. Equation APACT (*Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*)

Ikonomou et Donohue (1986) ont incorporé le modèle d'équilibre infini et le modèle monomère-dimère dans l'équation PACT et ont dérivé une nouvelle équation d'état, APACT « Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory ».

L'équation APACT tient compte des interactions répulsive et attractive, des interactions anisotropiques dues aux moments dipolaires et quadripolaires des molécules et de la liaison hydrogène. Elle est capable de prédire les propriétés thermodynamiques des composés associés purs ainsi que pour les mélanges de plus d'un seul composé associé (Ikonomou et Donohue, 1988). L'équation APACT est écrite en termes de facteur de compressibilité Z , comme la somme des contributions dues à ces interactions particulières :

$$Z = 1 + Z^{assoc} + Z^{rep} + Z^{attr} \quad (I.101)$$

Où Z^{assoc} , Z^{rep} et Z^{attr} sont les contributions d'association, de répulsion et d'attraction, respectivement.

Le terme d'association est donné par Ikonomou et Donohue (1986) et Economou et Donohue (1991,1992).

$$Z^{assoc} = \frac{n_T}{n_0} - 1 \quad (I.102)$$

Où n_T est le « véritable » nombre de moles, et n_0 le nombre de moles en l'absence d'association.

Les termes répulsif et attractif sont indépendants de l'association car les hypothèses énoncent que les paramètres des espèces associés varient avec le degré d'association. Z^{rep} , Z^{attr} sont donnés par Vimalchand et al. (1985, 1986) et Economou et al. (1995).

$$Z^{rep} = c \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad (I.103)$$

$$Z^{attr} = Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} + \dots + Z_2^{ani} + Z_3^{ani} + \dots \quad (I.104)$$

Economou et Donohue (1992) ont développé l'équation APACT aux composés possédant trois sites d'association par molécule. L'équation APACT à trois sites a été développée pour permettre les calculs d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide avec précision sur un large intervalle de température et de pression pour des mélanges aqueux contenant des hydrocarbures polaires et non polaires. Ils ont conclu que l'équation APACT à trois sites est précise dans la prédiction des équilibres entre phases de divers types de mélanges aqueux d'hydrocarbures non polaires sans paramètres ajustables. Pour les mélanges aqueux contenant des hydrocarbures polaires, cette équation nécessite un paramètre binaire pour l'estimation exacte des équilibres entre phases. La comparaison (Economou et Donohue, 1992) entre l'équation APACT à deux sites et l'équation APACT à trois sites a, également, été examinée pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de l'eau pure à partir du point triple jusqu'à point critique. Pour la plupart systèmes examinés, l'équation APACT-trois sites est en bon accord avec les données expérimentales que APACT-deux sites.

Smits et al. (1994) ont appliqué l'équation APACT à la région supercritique d'eau pure et ont montré, que sur un large intervalle de pression et de température, l'écart entre les données expérimentales et les résultats de calculs avec l'équation APACT est bon, incluant la région critique la plus proche. Ils ont, également, indiqué que même si la différence entre APACT-deux sites et APACT-trois sites est petite, la précision de APACT-trois sites pour les propriétés volumiques est supérieure que celle du modèle à deux sites. Economou et Peters (1995) ont démontré que APACT peut être appliqué pour corrélérer la pression de vapeur et les densités du liquide et vapeur saturée du fluorure d'hydrogène pur à partir du point triple jusqu'à point critique avec une bonne précision. Au cours de la même année, Economou et al. (1995) ont appliqué APACT à l'équilibre entre phases des systèmes eau-sel, et ont montré que celle-ci tient compte des fortes interactions dipôle-dipôle entre l'eau et le sel.

1.9.2. Equation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)

Par l'extension de la théorie de Wertheim (1984 a& b, 1986 a, b & c), Chapman (1981, 1990) et Huang et Radosz (1990) ont développé l'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). L'équation d'état SAFT tient compte des forces répulsives des sphères dures, des forces de dispersion, de la forme de la chaîne (pour les molécules non sphériques) et de l'association. Elle est présentée comme suit :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{seg}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (I.105)$$

Où A et A^{ideal} représentent la fonction d'Helmholtz totale et la fonction d'Helmholtz du gaz idéal à la même température et la même densité.

Le terme A^{seg} représente les interactions segment-segment et peut être calculé à partir de:

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = m \frac{A_0^{seg}}{NkT} \quad (I.106)$$

Où m est le nombre de segment par chaîne et A_0^{seg} (par mole de segment) est la fonction d'Helmholtz résiduelle du segment sphérique non associé. Elle possède deux contributions ; sphère dure et dispersion :

$$\frac{A_0^{seg}}{NkT} = \frac{A_0^{hs}}{NkT} + \frac{A_0^{disp}}{NkT} \quad (I.107)$$

Le terme sphère dure peut être calculé selon Carnahan-Starling (1969):

$$\frac{A_0^{hs}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (I.108)$$

Où η est la densité réduite. Pour un composé pur, elle est définie par :

$$\eta = \frac{\pi N_{AV}}{6} \rho \sigma^3 m \quad (I.109)$$

Où N_{AV} est le nombre d'Avogadro, σ le diamètre du segment indépendant de la température et ρ la densité molaire des molécules.

Pour le terme de dispersion, Huang et Radosz (1990) ont utilisé les séries d'Alder (1972) :

$$\frac{A_0^{disp}}{NkT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left[\frac{u}{KT} \right] \left[\frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (I.110)$$

Où D_{ij} sont des constantes universelles obtenues par le lissage des données Pression-Volume-Température, de l'énergie interne et du second coefficient du viriel de l'argon (Chen et Kreglewski, 1977), et u/k est l'énergie de dispersion (dépendant de la température) des interactions entre les segments.

Le terme A^{chain} est dû à la présence des liaisons covalentes le long des segments de la chaîne et peut être déterminé à partir :

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = (1-m) \ln \frac{1-\eta/2}{(1-\eta)^3} \quad (I.111)$$

Le terme A^{assoc} est la fonction d'Helmholtz due à l'association et pour un composé pur, il peut être calculé à partir de :

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_{\alpha} \left[\ln X_{\alpha} - \frac{X_{\alpha}}{2} \right] + \frac{1}{2} M \quad (I.112)$$

Où M est le nombre de sites d'association sur chaque molécule, X_{α} est la fraction molaire des molécules qui ne sont pas liées au site α , et la sommation se fait sur tous les sites d'association de la molécule.

L'équation SAFT a été, également, donnée par Huang et Radosz (1990) en termes du facteur de compressibilité Z :

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{chain} + Z^{assoc} \quad (I.113)$$

Où :

$$Z^{hs} = m \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \quad (I.114)$$

$$Z^{disp} = m \sum_i \sum_j j D_{ij} \left[\frac{u}{KT} \right]^i \left[\frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (I.115)$$

$$Z^{chain} = (1-m) \frac{(5/2)\eta - \eta^2}{(1-\eta)[1-(1/2)\eta]} \quad (I.116)$$

$$Z^{assoc} = \rho \sum_A \left[\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (I.117)$$

Chapman (1990) a trouvé un bon accord entre les résultats obtenus avec l'équation SAFT et ceux de la simulation moléculaire, à tous les niveaux du développement du modèle, pour les sphères associées, les mélanges de sphères associées et les chaînes non associées jusqu'à $m=8$.

Huang et Radosz (1990, 1991) ont utilisé SAFT pour corrélérer les équilibres liquide-vapeur de plus de 100 fluides. Ils ont, également, démontré que SAFT était applicable aux molécules polydispersées, petites et larges ainsi qu'aux molécules associées pour l'intervalle total de la densité. Lorsque SAFT a été développée aux mélanges, Huang et Radosz (1991) ont testé 60 ensembles de données d'équilibres entre phases pour les systèmes binaires asymétriques et associées. Ils ont conclu que les règles de mélange ne sont pas nécessaires pour les termes sphère dure, chaîne et association si des expressions de mécanique statistique rigoureuses sont appliquées. Par contre, le terme de dispersion nécessitait les règles de mélanges et un seul paramètre binaire (indépendant de la température) était nécessaire pour représenter les données expérimentales qui sont, en général, difficiles à prédire à partir d'une équation d'état. Des calculs détaillés ont été donnés par Huang et Radosz (1991).

Yu et Chen (1994) ont utilisé, également, SAFT pour étudier les équilibres liquide-vapeur de 41 mélanges binaires et 8 mélanges ternaires en utilisant plusieurs paramètres de Huang et Radosz (1990, 1991).

Economou et Tsonopoulos (1997) ont appliqué les équations APACT et SAFT pour prédire les équilibres entre phases des mélanges eau-hydrocarbures. Shukla et Chapman (1997) ont présenté une forme de l'équation SAFT pour les mélanges de fluides contenant des molécules formées de chaînes dures hétéronucléaires. Ils ont comparé les résultats obtenus, pour le facteur de compressibilité des systèmes de copolymères (aléatoires, blocs, alternés) avec ceux obtenus par simulation.

Blas et Vega (1998) ont appliqué leur version modifiée de l'équation SAFT (Blas et Vega, 1997) pour prédire les propriétés thermodynamiques et les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaire et ternaire d'hydrocarbures.

1.9.3. Equation d'état PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT)

Sadowski et Gross (2000) ont développé une équation d'état basée sur la théorie des fluides de chaînes de potentiel carré « square well chain fluids » (2000). Dans le cas de PC-SAFT, cette théorie a été généralisée aux substances réelles de longueurs quelconques. La procédure permettant le développement de cette équation est similaire au travail de Chen et Kreglewski (1977) qui ont généralisé la théorie d'Alder et al. (1972) pour les sphères de potentiel carré « square well spheres ».

Pour généraliser l'équation d'état PC-SAFT, Sadowski et Gross l'ont développée pour les systèmes dans lesquels l'association moléculaire existe (2002). Dans ce cas, l'équation est donnée, en termes de facteur de compressibilité Z , par :

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (I.118)$$

Où Z^{assoc} représente la contribution des interactions dues à l'association. Son expression ayant été proposée par Chapman et al. (1990) et Huang et Radosz (1991).

L'équation est également caractérisée par deux paramètres mettant en évidence les interactions d'association A_i et B_i du composé pur « i » ; il s'agit de l'énergie d'association $\varepsilon_{A_i B_i} / \kappa$ et du volume d'association effectif $\kappa_{A_i B_i}$. Par ailleurs, étant donné qu'il est difficile d'obtenir les paramètres d'association croisés pour les substances « i »

et « j », des valeurs approximatives pour ces paramètres peuvent être déterminées à partir des paramètres d'association des composés purs : Des règles simples pour l'association croisée ont été suggérées par Wolbach et Sandler (1998). Ces derniers ont considéré de l'association de la phase gazeuse dans la limite des basses pressions tel que :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j} \right) \quad (I.119)$$

$$k^{A_i B_j A} = \sqrt{k^{A_i B_i} k^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (I.120)$$

Ce sont ces règles qui sont utilisées dans le cas de l'équation PC-SAFT. Par ailleurs, uniquement, un seul paramètre d'interaction binaire k_{ij} est utilisé pour la correction du terme dispersif.

Tous les composés associés sont assignés de deux sites d'associations (Huang et Radosz, 1990). Bien que ceci soit une hypothèse raisonnable pour quelques espèces tels que les alcools, il y a une simplification considérable pour les autres composés, en particulier l'eau. L'étude d'Economou et Tsonopoulos (1997) a indiquée que l'eau est mieux représentée avec un traitement de quatre sites, tandis que Suresh et Elliott (1992) ont montré que le modèle de deux sites représente correctement ce type de molécules : Par souci de simplification, l'équation PC-SAFT utilise le dernier modèle en assignant trois sites d'association pour l'eau.

1.9.4. Equation d'état SSAFT (Simplified SAFT)

Fu et Sandler (1995) ont développé l'équation "Simplified Statistical Associating Fluid Theory" (SSAFT) par la modification du terme dispersif de l'équation. SSAFT est donnée par :

$$Z = 1 + Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{chain} + Z^{assoc} \quad (I.121)$$

Les termes sphère dure, chaîne et association originaux ont été maintenus, le terme attractif de Lee et al. (1985) du fluide potentiel carré a été remplacé par un terme de dispersion de doubles séries qui a rendu l'équation beaucoup plus simple.

$$Z^{disp} = mZ_M \left(\frac{V^*Y}{V_S + V^*Y} \right) \quad (I.122)$$

Où Z_m est le nombre de coordination maximum, V_S le volume molaire d'un segment, V^* est le volume molaire compact d'un segment.

$$Y = \exp\left(\frac{u}{2KT}\right)^{-1} \quad (I.123)$$

Pour les composés purs, les paramètres de SSAFT ont été obtenus par le lissage des données de pressions de vapeur et des densités liquide. Les résultats ont montré que l'équation SSAFT était généralement similaire, ou légèrement plus précise que l'équation SAFT. Lorsque SSAFT a été appliquée aux mélanges binaires associés, un seul paramètre binaire ajustable a été nécessaire. La comparaison (Fu et Sandler, 1995) avec l'équation SAFT originale pour les mélanges binaires a démontré que SSAFT donne des résultats de corrélation meilleurs. De plus elle est simple et facile d'utilisation.

1.9.5. Equation LJ-SAFT (Lennard-Jones SAFT)

Kraska et Gubbins (1996 a & b) ont modifié l'équation d'état SAFT de deux manières principales :

- i. Une équation d'état Lennard-Jones a été utilisée pour la contribution des segments.
- ii. Un terme a été ajouté pour les interactions dipôle-dipôle pour les substances telles que les 1-alcanols et l'eau. Cette modification a été appelée équation LJ-

SAFT (Lennard-Jones SAFT) et l'expression générale pour la fonction d'Helmholtz est donnée par :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{seg}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} + \frac{A^{dipol}}{NkT} \quad (I.124)$$

Où A^{dipol} est le terme du à l'effet des interactions dipolaires de longues distances.

Pour le terme segment de Lennard-Jones, Kraska et Gubbins (1996 a & b) ont utilisé l'équation de Kolafa et Nezbeda (1994) qui couvre un large intervalle de température et de densité et qui est plus valable à l'extérieur du domaine de lissage. Il est exprimé par :

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = m \left(A^{hs} + \exp(-\gamma \rho^{*2}) \rho T \Delta B_{2hBH} + \sum_{ij} (C_{ij} T^{i/2} \rho^{*j}) \right) \quad (I.125)$$

$$\frac{A^{hss}}{NkT} = T \left(\frac{5}{3} \ln(1-\eta) + \frac{\eta(34-33\eta+4\eta^2)}{6(1-\eta)^2} \right) \quad (I.126)$$

$$\Delta B_{2hBH} = \sum_{l=-7}^0 C_l T^{l/2} \quad (I.127)$$

$$\rho^* = mb / V_m \quad (I.128)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho^* \sigma_{BH}^3 \quad (I.129)$$

$$\sigma_{BH} = \sum_{i=-2}^i D_i T^{i/2} + D_{ln} \ln T \quad (I.130)$$

Où C_i et D_i , C_{ij} et D_{ln} sont des constantes numériques et des paramètres ajustables, l'indice hBH indique « hybride Barker-Henderson ». Les détails ont été donnés par Kolafa et Nezbeda (1994).

Pour le terme dipôle-dipôle, la fonction d'Helmholtz résultante est :

$$\frac{A^{dipol}}{NkT} = RTB_2 \left(\frac{1}{1 - (B_3 / B_2)} \right) \quad (I.131)$$

$$B_2 = \frac{2\pi\rho^* \mu^{*4}}{3T^*} J^{(6)} \quad (I.132)$$

$$B_3 = \frac{32\pi^3}{135} \sqrt{\frac{14\pi}{5}} \frac{\rho^{*2} \mu^{*6}}{T^{*2}} K_{222}^{333} \quad (I.133)$$

$$T^* = \varepsilon / k_B \quad (I.134)$$

$$\mu^* = \mu / \sqrt{3m\sigma^3} \quad (I.135)$$

$$\rho^* = \rho b \quad (I.136)$$

$$b = N_1 \sigma^3 \quad (I.137)$$

Le coefficient $J^{(6)}$ et K_{222}^{333} sont les intégrales de la fonction de corrélation de deux corps et trois corps (two-body et three-body) pour le fluide de Lennard-Jones. Ils ont été calculés par Twu et Gubbins (1978 a & b).

Kraska et Gubbins (1996 a & b) ont appliqué l'équation LJ-SAFT aux fluides purs ainsi qu'aux mélanges binaires. Les résultats ont montré un bon accord avec l'expérience pour les diagrammes de phases des n-alcanes, 1-alcanols et eau. L'équation LJ-SAFT a été, également, plus précise, que l'équation SAFT originale, dans la description des mélanges binaires des systèmes n-alcane/n-alcane, 1-alcanol/n-alcane et eau /n-alcane.

1.9.6. Equation d'état SAFT-HS (SAFT-Hard Sphere)

Il s'agit d'une autre version simple de l'équation SAFT, appelée « SAFT-Hard-Sphere ». Cette équation traite les molécules comme des segments de sphères dures avec des interactions du type van der Waals. Dans l'équation SAFT-HS (Chapman et al., 1988), la fonction d'Helmholtz A est donnée par :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{hs}}{NkT} + \frac{A^{mf}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (I.138)$$

Où A^{hs} est la contribution des sphères dures (HS) et A^{mf} est la contribution des forces de dispersion longue distance. La somme de A^{hs} et A^{mf} est appelée A^{mono} .

$$\frac{A^{mono}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{NkT} + \frac{A^{mf}}{NkT} \quad (I.139)$$

La contribution monomère-monomère se réfère au terme A^{seg} de l'équation originale SAFT (Chapman et al., 1990 ; Huang et Radosz, 1990).

Galindo et al. (1996, 1997) et Garcia-Lisbona et al. (1998) ont utilisé l'expression de Boublik (1970) pour la contribution sphères dures.

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^3} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (I.140)$$

Où $\rho = N/V$ est la densité totale du mélange. Les densités réduites ζ_i pour les mélanges binaires sont définies par :

$$\zeta_i = \frac{\pi\rho}{6} \left(\sum_{i=1}^n x_i m_i \sigma_i^i \right) = \frac{\pi\sigma}{6} (x_1 \sigma_1^i + x_2 m_2 \sigma_2^i) \quad (I.141)$$

ζ_3 est la fraction du compacité totale du mélange, m_i et σ_i sont le nombre et le diamètre du segment sphérique de la chaîne « i ».

La contribution, due aux interactions attractives dispersives, est donnée au niveau du champ moyen en termes de la théorie d'un seul fluide (one-fluide theory) de van der Waals, par exemple, pour les mélanges binaires :

$$\frac{A^{mf}}{NkT} = \frac{\rho}{KT} (\alpha_{11} x_1^2 + 2\alpha_{12} x_1 x_2 m_2 + \alpha_{22} x_2^2 m_2^2) \quad (I.142)$$

Où α représente la force d'attraction du champ moyen segment-segment, m_2 est le nombre de segments sphériques de la chaîne 2.

En utilisant l'équation SAFT-HS, Galindo et al. (1996, 1997) ont prédit les équilibres entre phases, avec un bon accord avec les résultats expérimentaux, pour les mélanges binaires eau + n-alcanes (Galindo et al., 1996) et eau + mélanges contenant le fluorure d'hydrogène (Galindo et al., 1997). Garcia-Lisbona et al. (1998) ont utilisé l'équation SAFT-HS pour décrire les équilibres entre phases des solutions aqueuses des mélanges des « alkyls polyoxyéthylène ». Ils ont indiqué que SAFT-HS était capable de décrire les diagrammes de phases de ces mélanges : Les résultats montrent un écart raisonnable entre la prédiction théorique et les résultats expérimentaux.

1.9.7. Equation d'état SAFT-VR (SAFT-Variable- Range)

Par l'addition d'un paramètre qui décrit la portée de la partie attractive du potentiel monomère-monomère, Gil-Villegas et al. (1997) ont proposé une version générale de l'équation SAFT pour les molécules en chaîne formées par des monomères de noyaux durs avec un potentiel arbitraire de portée variable « variable range » (VR). La forme générale de l'équation SAFT-VR est :

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{mono}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (I.143)$$

Les termes A^{ideal} et A^{assoc} sont les mêmes que dans l'équation SAFT originale. La contribution due aux segments de monomères A^{mono} est donnée par :

$$\frac{A^{mono}}{NkT} = m \frac{A^m}{NkT} = m \left(\frac{A^{hs}}{NkT} + \beta \frac{A_1}{NkT} + \beta^2 \frac{A_2}{NkT} \right) \quad (I.144)$$

Où A^m est la fonction d'Helmholtz par monomère, « m » est le nombre de segments par chaîne, $\beta=1/kT$, A_1 et A_2 sont les termes de la perturbation d'ordre 1 et 2 associés au potentiel attractif.

La contribution de la fonction d'Helmholtz due à la formation d'une chaîne de « m » monomère A^{chain} est donnée par :

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = (1-m) \ln y^M(\sigma) \quad (I.145)$$

Où $y^m(\sigma)$ est la fonction de corrélation monomère-monomère de base évaluée au contact du noyau dur.

Gil-Villegas et al. (1997) ont donné des expressions analytiques pour A_1 et A_2 pour les fluides potentiels carrés pour $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$.

$$A_1^{SW} = A_1^{VDW} g^{hs}(1; \eta_{eff}) \quad (I.146)$$

$$A_2^{SW} = \frac{1}{2} \varepsilon K^{HS} \eta \frac{\partial A_1^{SW}}{\partial \eta} \quad (I.147)$$

Où $\eta = \rho b$ est la fonction de compacité, ε et λ sont la profondeur et le paramètre de portée du potentiel carrée, respectivement :

$$A_1^{VDW} = -4\eta\varepsilon(\lambda^3 - 1) \quad (I.148)$$

$$g^{HS}(1; \eta_{eff}) = \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (I.149)$$

Avec :

$$\eta_{eff} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (I.150)$$

Les coefficients c_n ont été donnés par la matrice :

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (I.151)$$

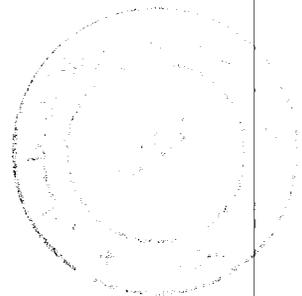
Dans le terme d'ordre deux (I.147), K^{HS} est la compressibilité isotherme du fluide de sphères dures. Elle est donnée par :

$$K^{HS} = \frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2} \quad (I.152)$$

Les expressions analytiques de A_1 et A_2 pour les fluides de Sutherland et Yukawa, respectivement, ont été données par Gil-Villegas et al. (1997).

La théorie SAFT-VR a élargi le domaine de l'équation SAFT originale (Huang & Radosz, 1990) et amélioré la contribution de chaînes et la description du champ moyen de van der Waals pour les forces de dispersion de SAFT-HS. Gil-Villegas et al. (1997) ont démontré la précision de l'équation SAFT-VR dans la description des équilibres entre phases des molécules en chaînes telles que les n-alcanes et n-perfluoroalcanes.

Davies et al. (1980) ont montré que SAFT-VR est une équation d'état simple et compacte pour les chaînes de Lennard-Jones et elle est valable pour les intervalles de densité et de température d'intérêts particuliers. McCabe et al. (1998) ont utilisé l'équation SAFT-VR pour prédire les équilibres entre phase, sous pressions élevées, des mélanges binaires de n-alcanes et ont obtenu un bon accord avec l'expérience. Galindo et al. (1998) ont fourni une analyse détaillée de l'équation SAFT-VR pour les mélanges avec des potentiels intermoléculaire non conformationnels, i.e qui ont des interactions attractives de portées variables. Ils ont examiné la précision de la contribution monomère de la fonction d'Helmholtz par la comparaison avec des données de simulation. Les résultats ont montré que l'équation SAFT-VR fournit une bonne représentation pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des mélanges contenant « des molécules potentiel carré »



Bibliographie

- Abbott, M. M. (1979). Cubic Equation of State: An Interpretive Review. In Chao K. C. and Robinson, Jr. R. L. (Eds), *Equation of State in Engineering and Research, Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, Washington., **128**, 47-70.
- Adachi, Y. ; Lu B. C. ; Sugie, H. (1983). Three-Parameter Equation of State. *Fluide phase Equilib.*, **13**, 133-142.
- Alder, B. J. ; Wainwright, T. E. (1960). Molecular Dynamics: II. Behaviour of Small Number of Elastic Spheres. *J Chem. Phys.*, **33**, 1439-1451.
- Alder, B. J.; Young, D. A.; Mark, M. A. (1972). Studies in Molecular Dynamics X. Corrections of the Augmented van der Waals Theory for Square-Well fluid. *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013-3029.
- Anderko, A. (1990). Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, **61**, 145-225.
- Asselineau, L.; Bogdanic, C.; Vidal, J. (1978). Calculation of Thermodynamic Properties and Vapour-Liquid Equilibria of Refrigerants. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1269-1276.
- Blas, F. J.; Vega L. F. (1997). Thermodynamic Behaviour of Homonuclear and Heteronuclear Lennard-Jones Chains with Association Sites from Simulation and Theory. *Mol. Phys.*, **92**, 135-150.
- Blas, F. J.; Vega, L. F. (1998). Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 660-674.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1967). Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714-4721.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1971). Monte Carlo Values for the Radial Distribution Function of a System of fluid Hard Spheres. *Mol. Phys.*, **21**, 187-191.
- Barker, J. A.; Henderson, D. (1972a). Theories of Liquids. *Ann. Phys. Chem.*, **23**, 439-484.

- Barker, L. A.; Henderson, D. (1972b). Critical Point and Saturation Pressure for Multipoint systems. *Soc. Pet. Eng. J.*, **20**, 15-24.
- Beret, S.; Prausnitz, J. M. (1975). Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules. *AIChE J.*, **26**, 1123-1132.
- Benedict, M.; Webb, G. R.; Rubin, L. C. (1940). An Empirical Equation For Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and Butane. *J. Chem. Phys.*, **8**, 334-345.
- Boublik, T. (1970). Hard-Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.*, **53**, 471-473.
- Boublik, T. (1981). Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluid. *Ber. Bunsen Phys. Chem.*, **85**, 1038-1041.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. (1969). Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, **51**, 635-636.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. (1972). Intermolecular Repulsions and Equation of State for Fluids. *AIChE J.*, **18**, 1184-1189.
- Chang, J.; Sandler, S. I. (1994). An Equation of State for the Hard-Sphere Chain Fluid: Theory and Monte Carlo Simulation. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2777-2791.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. (1988). Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.*, **65**, 1057-1079.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E. Jackson, G.; Radosz, M. (1990). New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709-1721.
- Chen, S. S.; Kreglewski, A. (1977). Application of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I: Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **81**, 1048-1052.
- Chiew, Y. C. (1991). Percus-Yevick Integral Equation Theory for Athermal Hard-Sphere Chains. Part II. Everage Intermolecular Correlation Functions. *Mol. Phys.*, **73**, 359-373.
- Christoforakos, M.; Frank, E. U. (1986). An Equation of State for Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 780-789.

- Christou, G.; Morrow, T.; Sadus, R. J.; Young, C. L. (1986). Phase Behaviour of Fluorocarbon + Hydrocarbon Mixtures: Interpretation Type II and Type III Behaviour in Terms of a "Hard Sphere + Attractive Term" Equation of State. *Fluid phase Equilib.*, **25**, 263-272.
- Christou, G.; Young, C. L.; Svejda, P. (1991). Gas-Liquid Critical Temperatures of Binary Mixtures of Polar Compounds + Hydrocarbons or + Other Polar Compounds. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 510-514.
- Chueh, P. L.; Prausnitz, J. M. (1967a). Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapour-Phase Fugacity Coefficients in Nonpolar and Quantum- Gas Mixtures. *Ind. Eng. Fundam.*, **6**, 492-498.
- Chueh, P. L.; Prausnitz, J. M. (1967b). Vapour-Liquid Equilibria at High Pressures. Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixyures. *AIChE J.*, **13**, 1099-1107.
- Davies, L. A., Gill-Villegas, A.; Jackson, G. (1998). Describing the Properties of Chains of Segments Interacting via Soft-Core--Potentials of Variable Range with the SAFT-VR Approach. *Int. J. Thermophys.*, **19**, 675.
- De Santis, R. D.; Gironi, F.; Marrelli, L. (1976). Vapour-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundman.*, **15**, 183-189.
- Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. (1978). Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology. *AIChE J.*, **24**, 849-860.
- Economou, I. G.; Donohue, M. D. (1991). Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluid. *AIChE J.*, **37**, 1875-1894.
- Economou, I. G.; Donohue, M. D. (1992). Equation of State with Multiple Associating Sites for Water and Water-Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2388-2394.
- Economou, I. G.; Peters, C. J. (1995). Phase Equilibria Prediction of Hydrogen Fluoride Systems from an Associating Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1868-1872.

- Economou, I. G.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1995). Water-Salt Phase Equilibria at Elevated Temperatures and Pressures: Model Development and Mixture Prediction. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6182-6193.
- Economou, I. G.; Tsonopoulos, C. (1997). Associating Models and Mixing rules in Equation of State for Water/ Hydrocarbon Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 511-525.
- Elliott, J. R.; Daubert, T. E. (1987). Evaluation of an Equation of State Method for Calculating the Critical Properties of Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1686-1691.
- Flory, P. J. (1965). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1833-1838.
- Fu, Y. H.; Sandler, S. I. (1995). A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1897-1909.
- Fuller, G. G. (1976). A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 254-257.
- Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G. (1996). Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Water + n-alkanes Using a Simplified SAFT Theory with Transferable Intermolecular Interaction parameters. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6781-6792.
- Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Jackson, G.; Burgess, A. B. (1997). Predicting the Phase Equilibria of Mixtures of Hydrogen Fluoride with Water, Difluoromethane (HFC-32), and I, 1,2- Tetrafluoroethane (HFC-134a) Using a Simplified SAFT Approach. *J. Phys. Chem.*, **101**, 2082-2091.
- Galindo, A.; Davies, L. A.; Gill-Vellegas, A.; Jackson, G. (1998). The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range. *Mol. Phys.*, **93**, 241-252.
- Garcia-Lisbona, M. N.; Galindo, A.; Jackson, G. (1998). Predicting the High Pressure Phase Equilibria of Binary Aqueous Solution of 1-Butanol, n-Butoxyethanol and n-Decylpentaoxyethylene Ether (C₁₀E₅) Using the SAFT-HS Approach. *Mol. Phys.*, **93**, 57-71.
- Ghonasgi, D.; Chapman, W. G. (1994). A New Equation of State for Hard Chain Molecules. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633-6639.

- Gill-Villegas, A.; Gallindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. (1997). Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4168-4186.
- Gubbins, K. E. (1983). Equation of State-New Theories. *Fluid Phase Equilib.*, **13**, 35-57.
- Gubbins, K. E.; Twu, C. H. (1978). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. I: Theory. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863-878.
- Guggenheim, E. A. (1965). Variations on van der Waals Equation of State for High Densities. *Mol. Phys.*, **9**, 199-200.
- Han, S. J.; Lin, H. M.; Chao, K. C. (1988). Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluids Mixtures by Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2327-2367.
- Heilig, M.; Franck, E. U. (1989). Calculation of Thermodynamics Properties of Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures. *Ber. Bunsenges. Chem.*, **93**, 898-905.
- Heilig, M.; Franck, E. U. (1990). Phase Equilibria of Multicomponent Fluid Systems to High Pressures and Temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 27-35.
- Hicks, C. P.; Young, C. L. (1976). Critical Properties of Binary Mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **72**, 122-133.
- Hicks, C. P.; Hurle, R. L.; Young, C. L. (1977). Theoretical Prediction of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture. Part4. Comparison with Experimental Results for Carbon Dioxide + n-Alkane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 1884-1888.
- Hicks, C. P.; Hurle, R. L.; Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1978). Upper Critical Solution Temperatures of Hydrocarbon + Fluorocarbon Mixtures. *Aust. J. Chem.*, **31**, 19-25.
- Huang, H.; Radosz, M. (1990). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294.
- Huang, H.; Radosz, M. (1991). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994-2005.

- Hurle, R. L.; Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1977a). Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture. Part 2. Gas-Gas Immiscibility. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 613-617.
- Hurle, R. L.; Jones, F.; Young, C. L. (1977b). Theoretical Predictions of Phase Behaviour at High Temperatures and Pressures for Non-Polar Mixture. Part 3. Comparison with Upper Critical Solution Temperatures for Perfluoromethyl-cyclohexane + Hydrocarbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, **73**, 618-622.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D. (1986). Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1716-1725.
- Ikonomou, G. D.; Donohue, M. D. (1988). Extension of the Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory to Mixtures with More Than One Associating Component. *Fluid Phase Equilib.*, **39**, 129-159.
- Joffe, J.; Zudkevitch, D. (1966). Fugacity Coefficients in Gas Mixtures Containing Light Hydrocarbons and Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 455-462.
- Kaul, B. K.; Donohue, M. D.; Prausnitz, J. M. (1980). Henry's Constants Second Virial Coefficient from Perturbed Hard Chain Theory. *Fluid Phase Equilib.*, **4**, 171-184.
- Kihara, T. (1963). Convex Molecules in Gaseous and Crystalline States. *Adv. In Chem. Phys.*, **V**, 147-188.
- Kim, C. H.; Vimalchand, P.; Donohue, M. D.; Sandler, D. L. (1986). Local Composition Model for Chain like Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1726-1733.
- Kolafa, J.; Nezbeda, I. (1994). The Lennard-Jones Fluid: An Accurate Analytic and Theoretically-Based Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1-34.
- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996a). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n-Alkanes, 1-Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738-4746.

- Kraska, T.; Gubbins, K. E. (1996b). Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727-4737.
- Kubic, W. L. (1982). A Modified of the Martin Equation of State for Calculating Vapour-Liquid Equilibria. *Fluid Phase Equilib.*, **9**, 79-97.
- Lee, K. H.; Lombardo, M.; Sandler, D. I. (1985). The Generalized van der Waals Partition Function. II: Application to the Square-Well Fluid. *Fluid Phase Equilib.*, **21**, 177-196.
- Lin, Y. L.; Binkowski, P. R.; Shah, V. M.; Cochran, H. D. (1996). Extension of a Generalized Quartic Equation of State to Pure Polar Fluids. *AIChE J.*, **40**, 152-159.
- Liu, D. D.; Prausnitz, J. M. (1979a). Thermodynamics of Gas Solubilities in Molten Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 725-733.
- Liu, D. D.; Prausnitz, J. M. (1979b). Molecular Thermodynamics of Polymer Compatibility. Effect of Contact Agility. *Macromolecular.*, **12**, 454-458.
- Liu, D. D.; Prausnitz, J. M. (1980). Calculation of Phase Equilibria for Mixtures of Ethylene and Low-density Polyethylene at High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 205-211.
- Martin, J. J. (1979). Cubic Equation of State-Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 81-97.
- Mathias, P. M.; Copeman, Th. W. (1983). Extension of The Peng Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria.*, **13**, 91-108.
- McCabe, C.; Gallindo, A.; Davies, L. A.; Gill-Villegas, A., Jackson, G. (1998). Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Binary Mixtures of n- Alkanes Using the SAFT-VR Approach. *Ind. J. Thermophys.*, **19**, 1511.
- McElroy, P. J. (1983). Association Parameters for Fluid Mixture Property Estimation. *CHEMECA 83: Aust. Chem. Eng. Conf.*, **11th**, 449-454.

- Meyer, E. C. (1987). Using Vapor Pressure Information in a Cubic Equation of State. *AIChE*, **33**, 503-536.
- Ohzone, M.; Iwai, Y.; Arai, Y. (1984). Correlation of Solubilities of Hydrogen Gases and Vapour in Molten Polymers Using Perturbed-Hard-Chain Theory. *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 550-553.
- Peters, C. J.; de Swaan, J.; Levelt Sengers, J. M. H. ; Gallagher, J. S. (1988). Global Phase Behaviour of Mixtures of Short and Long n-Alkanes. *AIChE J.*, **34**, 834-839.
- Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R. (1982). A Consistent Correction For Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria.*, **8**, 7-23.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64.
- Plackov, D.; Mainwaring, D. E.; Sadus, R. J. (1995). Prediction of One-Component Vapour-Liquid Equilibria from the Triple Point to the Critical Point Using a Simplified Perturbed Hard-Chain Theory Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **109**, 171-182.
- Ponce-Ramirez, L.; Lira-Galeana, C.; Tapia-Medina, C. (1991). Application of the PHCT model to the prediction of the Equilibria in CO₂-Hydrocarbon Systems. *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 1-18.
- Prigogine, I. (1957). *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland, Amsterdam.
- Reiss, N. R.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. L. (1959). Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, **31**, 369-380.
- Rowlinson, J. S. (1988). J. D. van der Waals: *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. *Studies in Statistical Mechanics*. Vol. XIV, North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Holland.
- Sadus, R. J.; Young, C. L. (1985a). Phase Behaviour of Carbon Dioxide and Hydrocarbon Mixtures. *Aust. J. Chem.*, **38**, 1738-1743.
- Sadus, R. J.; Young, C. L. (1985b). Phase Behaviour of Binary n-Alkanenitrile and n-Alkanes and Nitromethane and Alkane Mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, **22**, 225-229.

- Sadus, R. J.; Young, C. L. (1988a). The Critical Properties of Ternary Mixtures: Siloxane and Perfluoromethylcyclohexane and Siloxane Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 883-885.
- Sadus, R. J.; Young, C. L.; Svejda, P. (1988b). Application of Hard Convex Body and Hard Sphere Equations of State to the Critical Properties of Binary Mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, **39**, 89-99.
- Sadus, R. J. (1992). *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam.
- Sadus, R. J. (1993). Influence of Combining Rules and Molecular Shape on the High Pressure Phase Equilibria of Binary Fluid Mixtures. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1985-1992.
- Sadus, R. J. (1994). Calculating Critical Transitions of Fluid Mixtures: Theory Vs. Experiment. *AIChE J.*, **40**, 1376-1403.
- Sadus, R. J. (1995). Equations of State for Hard-Sphere Chain. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12363-12366.
- Sadus, R. J. (1996). A Simplified Thermodynamics Perturbation Theory-Dimer Equation of State for Mixtures of Hard Sphere Chains. *Macromolecules.*, **29**, 7212-7216.
- Sandler, S. I. (1994). *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. Marcel Dekker, New York.
- Schmidt, G.; Wenzel, H. (1980). A Modified van der Waals Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1503-1515.
- Scott, R. L. (1971). In Eyring, H. Henderson, D. and Jost, W. (Eds). *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. 8A: Liquid State. Academic press, New York.
- Semmens, J.; Waterson, S. D.; Young, C. L. (1980). Upper Critical Solution Temperatures of Perfluoro-n-Hexane + Alkane, Sulfur Hexafluoride + Siloxane and Perfluoropropane + Siloxane Mixtures. *Aust. J. Chem.*, **33**, 1987-1992.
- Shah, V. M.; Bienkowski, P. R. ; Cochran, H. D. (1994). Generalized Quartic Equation of State for Pure Nonpolar Fluids. *AIChE J.*, **40**, 152-159.

- Shmonov, V. M.; Sadus, R. J.; Franck, E. U. (1993). High Pressure and Supercritical Phase Equilibria PVT-data of the Binary Water + Methane Mixture to 723k and 200 MPa. *J. Phys. Chem.*; **97**, 9054-9059.
- Shukla, K. P.; Chapman, W. G. (1997). SAFT Equation of State for Fluid Mixtures of Hard Chain Copolymers. *Mol. Phys.*, **91**, 1075-1081.
- Smits, P. J.; Economou, I. G.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1994). Equation of State Description of Thermodynamic Properties of Near-Critical and Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12080-12085.
- Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.
- Soave, G. (1984). Improvement of the van der Waals Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 357-369.
- Stryjek, R., Vera, J. H. (1986). PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. of Chem. Eng.*, **64**, 323-333.
- Tarakad, R. R.; Danner, R. P. (1976). *AIChE J.*, **22**, 409.
- Thiele, E. (1963). Equation of State for Hard Sphere. *J. Chem. Phys.*, **39**, 474-479.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1977). Comparison of the Values of Interaction Parameter from Upper Critical Solution Temperature of Acetone + Alkanes with Values obtained from Gas-Liquid Critical Temperature. *Aust. J. Chem.*, **30**, 767-770.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980a). Gas-Liquid Critical Temperature of Mixtures Containing Electron Donors. Part 1. Ether Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 355-364.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980b). Gas-Liquid Critical Temperature of Mixtures Containing Electron Donors. Part 2. Amine Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 365-370.
- Toczylkin, L. S.; Young, C. L. (1980c). Upper Critical Solution Temperature of Hydrogen + Fluorocarbon Mixtures: Mixtures with Specific interactions. *Aust. J. Chem.*, **33**, 465-469.
- Trebble, M. A.; Bishnoi, P. R. (1987). Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 1-21.

- Tsonopoulos, C.; Heidman, J. L. (1985). From Redlich-Kwong to the Present. *Fluid Phase Equilibria.*, **24**, 1-23.
- Twu, C. H.; Gubbins, K. E. (1978a). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. I. Theory. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863-878.
- Twu, C. H.; Gubbins, K. E. (1978a). Thermodynamics of Polyatomic Fluid Mixtures. II. Polar, Quadrupolar and Octopolar Molecule. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 879-887.
- Twu, C. H. Sim, W. D.; Tassone, V. (2002). Getting a Handle on Advanced Cubic Equations of State. *Chemical Engineering Progress*, 58-65.
- Valderrama, J. O. (2003). The State of the Cubic Equations of State. *Eng. Chem.* , **42**, 1603-1618.
- Van Konynendurg, P. H.; Scott, R. L. (1980). Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, **298**, 495-540.
- Van Pelt, A.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J. (1991). Liquid-Liquid Immiscibility Loops Predicted with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7569-7575.
- Van Pelt, A. (1992). *Critical Phenomena in Binary Mixtures. Classification of Phase Equilibria with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory*. PhD Thesis, Delft Univ of Technology, Rotterdam, The Netherlands.
- Vidal, J. (1997). *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. 137-138.
- Vilmachand, P.; Donohue, M. D. (1985). Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 246-257.
- Vilmachand, P.; Celmins, I.; Donohue, M. D. (1986). VLE Calculations for Mixtures Containing Multipolar Compounds Using the Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 1735-1738.
- Vilmachand, P.; Donohue, M. D. (1989). Comparison of State for Chain Molecules. *J. Phys. Chem.*, **93**, 4355-4360.

- Wang, L. S.; Gmehling, J. (1996). Improvement of SRK Equation of State for Vapour-Liquid Equilibria of Petroleum Fluids. *AIChE*, **45**, 1125-1134.
- Waterson, S. D.; Young, C. L. (1978). Gas-Liquid Critical Temperatures of Mixtures Containing an Organosilicon Compound. *Aust. J. Chem.*, **31**, 957-962.
- Wertheim, M. S. (1984a). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34.
- Wertheim, M. S. (1984b). Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamics. Perturbation Theory and Integral Equation. *J. Stat. Phys.*, **35**, 34-47.
- Wertheim, M. S. (1986a). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple Attraction Sites. *J. Stat. Phys.*, **42**, 459-476.
- Wertheim, M. S. (1986b). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium Polymerization. *J. Stat. Phys.*, **42**, 477-492.
- Wertheim, M. S. (1986c). Fluids of Dimerizing hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929-2936.
- Wertheim, M. S. (1987). Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization. *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323-7331.
- Yu, M. L.; Chen, Y. P. (1994). Correlation of Liquid-Liquid phase Equilibria using the SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149-166.

Dans ce chapitre, nous présentons en détail l'équation d'état Cubic-Plus-Association (CPA) que nous utiliserons pour la détermination des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (VLE) des systèmes binaires.

CPA (Cubic-Plus-Association) est une équation d'état basée sur une combinaison de l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et du terme d'association de la théorie de perturbation de premier ordre de Wertheim (1984-1986). Le développement de CPA a débuté en 1995, comme projet de recherche financé par Shell Co. (Amsterdam), et le modèle a été édité la première fois en 1996. (Kontogeorgis et al., 2006).

II.1. Equation d'état CPA

Kontogeorgis et al. (1996) ont présenté une équation capable de décrire les diagrammes de phases des fluides associés et de leurs mélanges. L'équation combine la simplicité de l'équation d'état cubique de Soave- Redlich- Kwong (SRK) et le concept basé sur la théorie de perturbation employée pour la partie associée.

Le modèle de SRK explique les interactions physiques entre les molécules. Le terme d'association tient compte de l'interaction spécifique « site-site » due à la liaison hydrogène entre les mêmes molécules (auto-association), ou entre des molécules différentes (association croisée). La polarité et les interactions quadripolaires ne sont pas explicitement prises en compte.

Puisque le terme d'association est basé sur la théorie de perturbation thermodynamique de premier ordre de Wertheim (TPT-1), comme présenté par Chapman et al. (Kontogeorgis et al., 2006), l'approche de SAFT s'applique à CPA.

L'équation d'état de CPA peut être exprimée en termes de pression comme une somme de l'équation d'état de SRK et la contribution du terme de l'association comme indiqué par Michelsen et Hendriks (Kontogeorgis et al., 2006).

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m - b)} + \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\delta \ln g}{\delta \rho}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (\text{II.1})$$

Où V_m est le volume molaire, X_{A_i} est le terme d'association qui représente la fraction molaire de la molécule « i » non liée au site A, alors que x_i est la fraction molaire du composé « i ». X_{A_i} est reliée à la force d'association $\Delta^{A_i B_j}$; entre deux sites appartenant à deux molécules distinctes. A titre d'exemple, pour le site A de la molécule « i » et le site B à la molécule « j », X_{A_i} est exprimée sous cette forme. (Folas et al., 2006).

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (\text{II.2})$$

X_{A_i} est calculée en résolvant l'ensemble d'équations si dessous.

$$\Delta^{A_i B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (\text{II.3})$$

Où B_j indique la sommation sur tous les emplacements. Le terme $\Delta^{A_i B_j}$ est la force d'association entre le site A sur la molécule « i » et le site B sur la molécule « j », et $g(\rho)$ la fonction de distribution radiale.

La fonction radiale g est une fonction simplifiée de la fonction de Carnahan-Starling proposée par Elliot et al. : (Inchekel, 2008)

$$g(\rho) = \frac{1}{(1 - 1.9\eta)} \quad (\text{II.4})$$

$$\eta = \frac{1}{4} b\rho \quad (\text{II.5})$$

$\varepsilon^{A_i B_j}$ et $\beta^{A_i B_j}$ sont l'énergie d'association et le volume d'association entre le site A de la molécule « i » et le site B de la molécule « j », respectivement. Ces deux paramètres sont utilisés seulement pour les composés associés.

Le paramètre d'énergie de l'équation d'état, α , est défini par la dépendance de la température type Soave.

$$\alpha(T) = a_0 [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (II.6)$$

Où $T_r = \frac{T}{T_c}$, T_c étant la température critique expérimentale et T_r est la température réduite.

On assume que le paramètre covolume, b , est indépendant de la température, comme supposé dans la plupart des équations d'état établies. (Yakoumis et al., 1997)

Dans l'équation (II.1), le terme d'association est identique à l'expression originale (Kontogeorgis et al., 1996), qui emploie les dérivés de X_{Ai} , en tenant compte de la densité molaire, mais il beaucoup plus simple, simplifiant et accélérant, ainsi substantiellement, les calculs, en particulier, quand les dérivés sont nécessaires.

II.1.1. Estimation des paramètres des composés purs

Les équations (II.1) à (II.5) indiquent que CPA a cinq paramètres pour les composés purs : Trois pour les composés non associés (a_0 le paramètre dans le terme d'énergie a , b le covolume, et c_1 le paramètre du terme d'énergie) et deux paramètres additionnels pour les composés associés (ϵ^{AIBj} représentant l'énergie d'association et β^{AIBj} le volume d'association).

Les cinq paramètres des composés purs sont habituellement obtenus en fonction des données expérimentales de pression de vapeur saturante et de densité de liquide saturée. Kontogeorgis et al. (1996) ont montré que différents groupes de paramètres des composés purs, peuvent corrélérer très bien les pressions de vapeur et les volumes du liquide saturé, en utilisant la fonction objective suivante. (Yakoumis et al., 1998)

$$F = \sum_{i=1}^{NDAT} \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NDAT} \left(\frac{V_i^{exp} - V_i^{calc}}{V_i^{exp}} \right)^2 \quad (II.7)$$

Où P^{exp} et P^{calc} sont les pressions de vapeur expérimentale et calculée, respectivement, et V^{exp} et V^{calc} sont les volumes saturés expérimental et calculé du liquide, respectivement.

Avec cette procédure, plusieurs ensembles de paramètres pour les composés purs peuvent être obtenus avec les deux, trois, et quatre modèles d'emplacement qui donnent une très bonne corrélation des pressions de vapeur et volumes saturés du liquide.

II.1.2. Extension de CPA aux systèmes associés

L'équation d'état CPA pour les mélanges peut être exprimée en termes de facteur de compressibilité Z comme suit (Derawi et al., 2003)

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{\alpha(T)}{RT(V_m + b)} - \frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\delta \ln g}{\delta \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{Ai}) \quad (II.8)$$

Sachant que l'équation CPA est une modification de l'équation d'état cubique classique de Soave-Redlich-Kwong qui intègre un terme spécifique tenant compte des phénomènes d'association entre molécules, décrits dans les travaux de Wertheim, l'expression de facteur de compressibilité définissant le modèle s'écrit ainsi :

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{Assoc} \quad (II.9)$$

Z^{SRK} correspond à l'équation de Soave-Redlich-Kwong avec un terme répulsif et le terme dispersif. Z^{assoc} désigne, enfin, le terme d'association. Telle que :

$$Z^{SRK} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{\alpha}{RT(V_m + b)} \quad (II.10)$$

Et

$$z^{Assoc} = \sum_i x_i \sum_j \rho_j \sum_{Aj} \left[\left(\frac{1}{X^{Ai}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{Ai}}{\partial \rho_i} \right] \quad (II.11)$$

L'équation (II.11) fournit une extension puissante du terme associatif aux mélanges. Ainsi donc, aucune règle de mélange n'est nécessaire pour les paramètres d'association.

II.1.2.1. L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

L'équation d'état cubique SRK a été décrite en détail dans le précédent chapitre (Cf. paragraphe (I.7.2)).

II.1.2.2. Le terme associatif

L'association peut être décrite de trois manières différentes :

- L'approche chimique qui est basée sur la formation de nouvelles espèces (oligomères). La distribution d'oligomères dépend de la densité, de la température, de la composition du système et de la force d'association. Elle est introduite par une constante d'équilibre chimique.
- Les modèles de réseau, introduisent des interactions spécifiques entre les sites adjacents pour représenter les liaisons associatives, à partir desquelles est déterminée la fonction de partition du système, donc les propriétés thermodynamiques.
- Les modèles de perturbation sont basés sur la mécanique statistique. La fonction de partition exprime les interactions entre molécules, permettant ainsi l'estimation de l'énergie libre du système. Ce qui a donné naissance à l'équation SAFT.

Le terme associatif de SAFT, qui est le même que dans CPA, a été proposé par Chapman d'après la théorie de Wertheim. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- La fraction de sites associés est indépendante des autres sites qui se trouvent sur la même molécule.
- L'association ne peut se faire qu'entre un site unique d'une molécule et un autre site d'une autre molécule.

La figure suivante représente un exemple de segments sphériques avec des sites associatifs A et B dans le terme associatif de Wertheim. Chaque site d'association peut avoir des interactions avec divers sites d'autres molécules identiques (auto-association) ou différentes (association croisée)

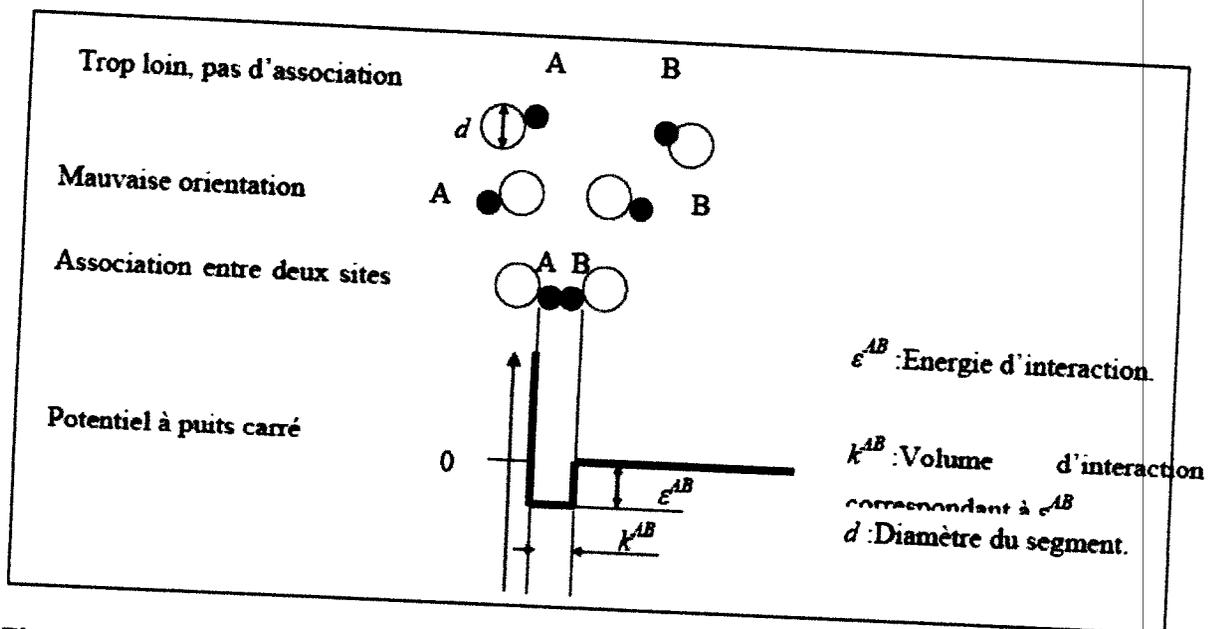


Figure 1 : Modèles de sphères dures avec un site d'association.

L'extension de l'équation CPA aux mélanges exige les règles de mélange uniquement pour les paramètres de la partie physique Soave-Redlich-Kwong.

Pour le terme d'association, les règles de mélange n'étant pas nécessaires, uniquement des règles de combinaison pour la force d'association ou pour les 2 paramètres d'association sont exigés. (Kaarsholm et al., 2005).

II.2. Les règles de mélanges et de combinaison :

L'application de l'équation d'état CPA aux mélanges exige des règles de mélange explicites seulement pour les paramètres de la partie physique (SRK), tandis que l'extension du terme d'association aux mélanges, comme certains de l'équation (II.11), est directe. Les règles de mélanges et de combinaison de van der Waals classiques d'un seul fluide sont employées pour les paramètres a et b (Yakoumis et al., 1998).

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (II.12)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (II.13)$$

Où a_{ij} et b_{ij} sont les constantes de l'équation pour le composé pur « i », et les paramètres croisés a_{ij} et b_{ij} ($i \neq j$) sont déterminés par une règle combinée appropriée.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (II.14)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (II.15)$$

Le coefficient d'interaction k_{ij} est le seul paramètre ajustable de l'équation d'état CPA pour un mélange binaire contenant une auto-association et un composé inerte. Comme affirmé à partir des équations (II.2) et (II.3), aucune règle de combinaison n'est nécessaire pour les paramètres d'énergie et de volume d'association $\epsilon^{A_i B_j}$, $\beta^{A_i B_j}$, et pour la force d'association $\Delta^{A_i B_j}$. Dans le cas d'un mélange contenant seulement un composé associé (Yakoumis et al., 1998), une description en détail des règles de combinaison proposées pour des mélanges de deux composés associé est présentée par Derawi et al. (2003).

Au cours des dernières années, différentes règles de combinaison ont été suggérées comme exposé dans le tableau II.1. Cependant, dans ce travail, seulement les règles CR-1 et ECR (Elliott), décrites ci-dessous, sont employées. En effet, ces deux règles de combinaison se sont avérées très efficaces par d'ives auteurs (Folas et al., 2005 b).

Tableau II.1 : les règles de combinaison proposées pour l'énergie et le volume d'association-croisé dans le terme d'association de CPA.

Règle de combinaison(CR)	énergie d'association croisée $\varepsilon^{A_1B_2}$	volume d'association croisé $\beta^{A_1B_2}$	paramètre ajustable
CR-1	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} + \varepsilon^{A_2B_2})/2$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} \beta^{A_2B_2})^{1/2}$	k_{12}
CR-2	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} + \varepsilon^{A_2B_2})/2$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} + \beta^{A_2B_2})/2$	k_{12}
CR-3	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} \varepsilon^{A_2B_2})^{1/2}$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} \beta^{A_2B_2})^{1/2}$	k_{12}
CR-4	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} \varepsilon^{A_2B_2})^{1/2}$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} + \beta^{A_2B_2})/2$	k_{12}
Force d'association croisée $\Delta^{A_1B_2}$			paramètre ajustable (s)
Règle d'Elliott (ER)	$\Delta^{A_1B_2} = (\Delta^{A_1B_1} \Delta^{A_2B_2})^{1/2}$		k_{12}
Modification de la règle de mélange d'Elliott (MER)	$\Delta^{A_1B_2} = (\Delta^{A_1B_1} \Delta^{A_2B_2})^{1/2} (1 - e_{12})$		k_{12} et e_{12}

Les règles de combinaison pour les paramètres d'énergie d'association, $\varepsilon^{A_iB_j}$, et le volume d'association, $\beta^{A_iB_j}$, sont exprimées sous la forme suivante :

$$\varepsilon^{A_iB_j} = \frac{\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}}{2} \quad (II.16a)$$

$$\beta^{A_iB_j} = \sqrt{\beta^{A_iB_i} \beta^{A_jB_j}} \quad (II.16b)$$

L'expression de la force d'auto-association $\Delta^{A_iB_j}$ en fonction de la règle de combinaison d'Elliott (ECR) est :

$$\Delta^{A_iB_j} = \sqrt{\Delta^{A_iB_i} \Delta^{A_jB_j}} \quad (II.17)$$

En supposant que la fonction de répartition radiale dans l'équation (II.3) est $g(\rho) \cong 1$ aussi bien que le terme $\exp(\varepsilon^{AB}/RT) - 1 \cong \exp(\varepsilon^{AB}/RT)$, il peut être montré que les expressions équivalentes pour les paramètres d'énergie d'association croisée et de volume d'association croisé avec ECR dans l'équation (II.3) sont :

$$\varepsilon^{A_iB_j} = \frac{\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}}{2} \quad (II.18a)$$

$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \frac{\sqrt{b_i b_j}}{b_{ij}} \quad (\text{II.18b})$$

D'autres règles de combinaison ont été étudiées, mais CR-1 et ECR sont, de loin, les plus réussis. Les règles de CR-1 et la règle de combinaison d'Elliott sont fonctionnellement similaires; La seule différence est la fonction de « b » dans l'expression pour le volume d'association croisé.

La performance de la règle de mélange de van der Waals a été testée pour plusieurs équations d'état par Han et al. (1988). Ils ont utilisé la règle de mélange linéaire pour avoir le paramètre « b ». Leurs résultats montrent que la plupart des équations d'état avec la règle de mélange de van der Waals sont capables de représenter les équilibres liquide-vapeur avec un seul paramètre binaire ajustable pour obtenir a_{ij} .

Les équations (II.12) et (II.18) se sont révélés tout à fait efficaces pour les mélanges de composés non polaires et légèrement polaires. Voros et Tassios (1993) ont comparé six règles de mélanges et ont conclu que la règle de mélange de van der Waals donne les meilleurs résultats pour les systèmes non polaires. Pour les systèmes qui contiennent les substances fortement polaires, la règle de van der Waals ne donne pas de bons résultats. Anderko (1990) donne quelques exemples de l'insuffisance de cette règle pour les mélanges fortement non idéaux.

Ces règles de mélange ne sont applicables qu'aux mélanges présentant une déviation relativement faible par rapport à l'idéalité. Cependant, jusqu'à présent, ce sont ces règles de mélange qui sont les plus utilisées à n'importe quelle densité, du moment où la mécanique statistique ne fournit pas encore suffisamment d'informations valides à densités élevées pour pouvoir vérifier la crédibilité des résultats obtenus.

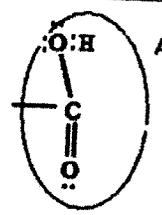
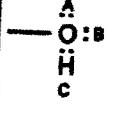
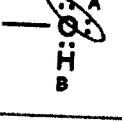
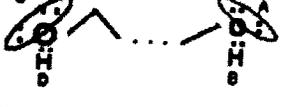
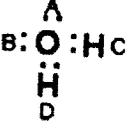
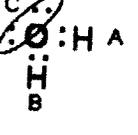
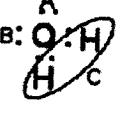
Comme cela a été vu dans l'équation (II.2), le terme d'association de CPA est dépendant du choix de l'arrangement de l'association, i.e., du nombre et du type d'emplacements pour le composé d'association. Huang et Radosz ont classifié huit arrangements d'association différents, et leur terminologie est également employée dans le présent manuscrit. Le tableau (II.2) fournit une explication schématique des arrangements d'association. Dans le cadre de l'équation CPA, différentes molécules sont caractérisés par différents arrangements. L'arrangement d'un-emplacement (1A) est

employé pour des acides, il suppose que cet emplacement a pour tâche de coller un atome d'hydrogène avec un seul électron. Les arrangements de deux emplacements (2B) ou trois emplacements (3B) sont employés pour des alcools et amines.

Dans le formalisme 3B pour les alcools, les emplacements A et B correspondent aux paires de l'oxygène, tandis que l'emplacement C correspond à un atome de d'hydrogène. L'arrangement d'association de quatre emplacements (4C) est employé pour des substances présentant des liaisons hydrogène très fortes, telles que les glycols et l'eau, qui ont deux protons donneurs et deux protons accepteurs par molécule.

Pour l'eau dans le formalisme 3B, les deux paires d'électrons sur l'atome d'oxygène sont considérés comme un emplacement simple, ou alors les deux atomes d'hydrogène sont mis en bloc ensemble dans un emplacement simple, marqué C.

Tableau II.2. Arrangements d'association basés sur la terminologie de Huang et Radosz.

Species	Formule	Type	Site fractions (X)
Acide		1A	$X_1 = X^A$
Alcool		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Glycols		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Water		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$

Bibliographie

- Anderko, A. (1990). Equation-of-State Methods for the modeling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria.*, **61**, 145-225.
- Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. (2003). Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Glycol-Water Cross-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1470-1477.
- Elvassore, N. Bertucco, A. sa Wahlstrm. (1999). A Cubic Equation of State with Group Contributions for the Calculation of Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of Hydrofluorocarbons and Lubricant Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2110-2118.
- Folas, G. K.; Derawi, S. O. ; Michelsen, M. L. ; Stendy, E. H.; Kontogeorgios, G. M.(2005a). Recent application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important systems. *Fluid Phase Equilibria*, **6**, 121-126.
- Folas, K. G.; Gabrielsen, J; Michelsen, L. M.; Stenby, H. E.; Kontogeorgis, M. G. (2005b). Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of state to Cross-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3823-3833.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stendy, E. H.(2006a). Application of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Mixtures with Polar Chemicals and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1516-1526.
- Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M. ; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. (2006b). Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Complex Mixtures with Aromatic Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 1527-1538.
- Ghellai, S. (2007). Prédiction des Propriétés D'excès A L'aide des Equations D'état Cubique. Mémoire de Magister, *Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen*.
- Han, S. J.; Lin, H. M.; Chao, K. C. (1988). Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2327-2367.
- Huang, H.; Radosz, M. (1990). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294.

- Inchekel, R. (2008). Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures. Thèse de doctorat. Ecole des mines de Paris.
- Kaarsholm, M.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. (2005). Extension of the Cubic-plus-Association (CPA) Equation of State to Amines. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4406-4413.
- Kontogeorgis, G.M. ; Voutsas, E. C. ; Yakoumis, L. V.; Tassios, D. P. (1996). An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4310-4318.
- Kontogeorgis, G.M. ; Yakoumis, I. V.; Meijer, H.; Hendriks, E.; Moorwood, T. (1999). Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria.*, **8**, 201-209.
- Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; Solms, N. V.; Stendy, E. H. (2006a). Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4855-4868.
- Kontogeorgis, G.M. ; Michelsen, M. L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E. H. (2006b). Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4869-4878.
- Lundstrom, Carsten. ; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; Pedersen, K. S.; Sorensen, H. (2006). Comparison of the SRK and CPA equations of state for physical properties of water and methanol. *Fluid Phase Equilibria.*, **247**, 149-157.
- Valderrama, J. O. (2003). The State of the Cubic Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1603-1618.
- Voros, N. G.; Tassios, D. P. (1993). Vapour-liquid Equilibria in Nonpolar/Weakly Polar Systems with Different Types of Mixing Rules. *Fluid Phase Equilibria.*, **91**, 1-29.
- Voutsas, E. C.; Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Tassios, D. P. (2000); Water/Hydrocarbon Phase Equilibria Using the Thermodynamic Perturbation Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 797-804.

Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Tassios, D. P. (1997). Vapour-Liquide equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State. *Fluide Phase Equilibria.*, **17**, 31-47.

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

Dans le présent chapitre, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Il s'agit de la modélisation, à l'aide de l'équation d'état CPA (Cubic-Plus-Association), des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires contenant les alcools en présence d'hydrocarbures. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales rapportées par divers auteurs.

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel des critères d'équilibre de phases et des méthodes de calculs.

III.1. Critères d'équilibre entre les phases

III.1.1. Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur

Il est bien établi qu'une phase liquide d'un composé pur est en équilibre avec sa vapeur lorsque :

- La température (T) et la pression (P) des deux phases sont égales.
- Le potentiel chimique (μ) des phases liquide et vapeur sont équivalents cela veut dire :

$$T' = T''$$

$$P' = P''$$

$$\mu' = \mu''$$

(III.1)

Où les « primes » distinguent entre les phases liquides et vapeur, respectivement.

Pour un composé pur, il est plus convenable de remplacer l'équation (III.1) par une condition équivalente ; à savoir la fonction de Gibbs, tel que :

$$G' = G'' \quad (III.2)$$

Où G indique la fonction de Gibbs. La fonction de Gibbs peut être obtenue directement à partir d'une équation d'état à travers la relation thermodynamique :

$$G = A + PV \quad (III.3)$$

Dans laquelle la fonction d'Helmholtz (A) est obtenue par l'intégration de la pression par rapport au volume (V) :

$$A = - \int P dV \quad (III.4)$$

Par conséquent, la pression de vapeur du composé pur, à une température caractéristique, peut être estimée simplement en employant une équation d'état pour obtenir les volumes des phases vapeur et liquide coexistantes. Celle-ci peut être examinée par l'application des conditions de Maxwell des surfaces égales.

III.1.2. Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants

L'extension des critères précédents aux mélanges binaires ou à plusieurs constituants donne :

$$T' = T'' = T''' \quad (III.5)$$

$$P' = P'' = P'''$$

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$$

$$\mu_m' = \mu_m'' = \mu_m'''$$

Les potentiels chimiques sont simplement reliés à la fonction de Gibbs par :

$$G = \sum_{i=1}^m X_i \mu_i \quad (III.6)$$

$$\text{Avec } x = 1 - \sum_{i=1}^m x_i$$

En utilisant le critère précédent ($G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$, $x_1 = 1 - x_2$, $\mu'_1 = \mu''_1$, $\mu'_2 = \mu''_2$), la condition d'équilibre pour un mélange binaire peut être exprimée en terme de la fonction de Gibbs comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.7})$$

$$G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.8})$$

La transformation des équations précédentes en termes de la fonction d'Helmholtz (équation (III.6)), nous donne :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}'' = \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}'' \quad (\text{III.9})$$

$$\left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]' = \left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]'' \quad (\text{III.10})$$

Où les paramètres A, V et x représentent la fonction d'Helmholtz, le volume et la fraction molaire, respectivement.

De la même façon, nous pouvons déterminer les conditions d'équilibre d'un système à divers constituants sous deux phases en utilisant $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + x_3\mu_3$, $x_1 = 1 - x_2 - x_3$, $\mu'_1 = \mu''_1$, $\mu'_2 = \mu''_2$, $\mu'_3 = \mu''_3$). Les critères d'équilibre sont alors exprimés comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.11})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.12})$$

$$G' - x_2' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' - x_3' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' - x_3'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}'' \quad (III.13)$$

III.1.3. Calculs des diagrammes de phases à l'aide des équations d'état

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

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

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé, pour tous les systèmes binaires, le calcul « éclair » puisqu'il permet de rapporter les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour tout l'intervalle de composition.

III.2. Application de l'équation d'état CPA

Dans le cadre de ce travail, les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel « SPECS ». Il s'agit d'un programme permettant les calculs d'équilibre de phases. Il a été développé au Centre pour les Equilibres de Phases et les Procédés de Séparation (IVC-SEP), de l'Université Technique et du Génie Chimique du Danemark. Il a été intensivement développé pour les scientifiques et les industriels.

Le programme « SPECS » intègre différents modèles et algorithmes thermodynamiques utilisés pour exécuter les calculs d'équilibres de phases pour

différents systèmes. Il fournit des modèles pour les mélanges complexes tels que les mélanges polaires et non polaires, ainsi que ceux contenant les huiles ou les polymères, et les solutions aqueuses d'électrolytes.

Les systèmes binaires étudiés, dans le présent travail, sont rapportés dans le tableau (III.1). Les données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur utilisées ont été sélectionnées dans :

1. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data* (Ed. Lide, D. R. et Kehiaian, H. V., 1994).
2. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* (Ed. DECHEMA Chemistry Data Series, 2000).
3. *Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 4. Binary Alkanol-Alkene/Alkyne Systems* (Ed. Goral, M. et Bok, B., 2006).
4. Belabbaci, A. ; Villamanan, R. M. ; Martin, M. C. ; Ait Kaci, A. ; Villamanan, M. A. ; Negadi, L. *Fluid Phase Equilibria* (soumise).

L'équation Cubic-Plus-Association nécessite cinq paramètres (a_0 , b , c_1 , ϵ^{AB} et β^{AB}) qui sont rapportés dans le tableau (III.2). Le tableau (III.3) indique des constantes relatives aux composés purs étudiés.

Afin d'exécuter les calculs avec « SPECS » nous devons passer par les trois étapes de spécification :

- i. Choix des composants.
- ii. Sélection du modèle thermodynamique.
- iii. Sélection de la tâche à exécuter.

Dans le cadre de ce mémoire, le modèle thermodynamique (équation CPA) a été appliqué en utilisant la règle de mélange quadratique pour la détermination des paramètres k_{ij} .

Une fois les calculs effectués et les résultats obtenus, ces derniers ont été comparés avec les données expérimentales rapportées dans la littérature afin de vérifier la capacité de prédiction du modèle CPA.

III.3. Résultats et discussion

Pour chaque système étudié, nous avons donc appliqué l'équation d'état Cubic-Plus-Association (CPA). Dans une première étape, les calculs ont été effectués avec $k_{ij} = 0$ afin de vérifier la capacité de l'équation à prédire les diagrammes liquide-vapeur sans correction.

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

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

Les résultats obtenus à l'aide de l'équation CPA sont rapportés dans le Tableau (III.3), pour les valeurs de k_{ij} , et graphiquement sur les Figures (III.1) à (III.20), pour les diagrammes (P-x-y).

Pour quasiment tous ces cas, nous avons constaté que les valeurs de k_{ij} sont *relativement faibles*. Ce qui met en évidence la grande faculté prédictive de l'équation CPA.

Signalons que les valeurs des paramètres $k_{ij} \neq 0$ obtenus à l'aide de l'équation d'état CPA sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus à l'aide de l'équation d'état cubique SRK (Yakoumis et al., 1997) pour les mêmes systèmes; La raison étant la présence du terme d'association de Wertheim dans l'expression générale de CPA.

Ces valeurs de k_{ij} , relativement faibles et donc indépendantes de la température, peuvent être utilisées pour corrélérer ou prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures (modérées).

L'allure et la forme des diagrammes (P-x-y) des systèmes contenant les alcools, de tailles faibles ou moyennes, en présence d'alcane, cycloalcanes, alcènes ou composés aromatiques, montrent la grande capacité prédictive de l'équation CPA. Rappelons que les aromatiques et les alcènes ont été considérés comme des composés inertes comme cela a été proposé par Huang et Radosz (1991) même si ces composés forment, en réalité, des liaisons faibles avec les composés associés tels que les alcools.

Les résultats obtenus, dans ce travail, sont d'une importance particulière aussi bien du point de vue fondamental, pour la compréhension des équilibres entre phases et des interactions moléculaires, que pratique puisque les ingénieurs des industries pétrolière et chimique dépendent des capacités prédictives des équations d'état.

Tableau III.1 : Systèmes binaires traités par l'équation d'état CPA.

Composé 1	Composé 2	T étudiée [K]	k _{ij}	Référence
1-Butanol	n-Heptane	313.15	0.0118	Belabbaci & al. Dechema CRC Handbook
		323.15	0.0000	
		333.15	0.0150	
	Cyclohexane	298.15	0.0200	Belabbaci & al. Dechema
		313.15	0.0210	
	Toluène	313.15	0.0000	Belabbaci & al. Dechema
		373.15	0.0000	
	n-Hexane	333.15	0.0199	CRC Handbook
1-Octène	333.15	0.0000	Goral & al.	
n-Pentane	303.15	0.0170	Dechema	
Benzène	318.15	0.0000	Dechema	
n-Décane	373.15	0.0125	Dechema	
Ethanol	n-Hexane	313.15	0.0168	CRC Handbook
	n-Nonane	343.21	0.0000	CRC Handbook
	1-Hexène	313.15	0.0210	Goral & al.
Méthanol	1-Pentène	313.15	0.0190	Goral & al.
	Cyclohexène	313.15	0.0280	
	1-Heptène	313.15	0.0000	
1-Propanol	n-Heptane	323.00	0.0210	CRC Handbook Goral & al.
	1-Heptène	313.15	0.0000	
Cyclohexane	1-Hexanol	323.15	0.0750	Dechema
Toluène	1-Pentanol	303.15	0.0000	Dechema
Pentane	1-Pentanol	303.15	0.0210	Dechema

Tableau III.3 : Constantes relatives aux substances étudiées.

Substance	M [g/mol]	T _c [K]	P _c [atm]	ω
Méthanol	32.042	512.64	79.991	0.564
Ethanol	46.069	513.92	60.676	0.6452
1-Propanol	60.096	536.78	51.073	0.6218
1-Pentène	70.134	464.78	34.671	0.2311
n-Pentane	72.150	469.70	33.259	0.2515
1-Butanol	74.123	563.05	43.652	0.5935
Benzène	78.114	562.16	48.339	0.2100
Cyclohexène	82.145	560.40	42.931	0.2123
Cyclohexane	84.161	553.58	40.197	0.2096
1-Hexène	84.161	504.03	30.989	0.2804
n-Hexane	86.177	507.60	29.854	0.3013
1-Pentanol	88.150	586.15	38.293	0.5938
Toluène	92.141	591.80	40.523	0.2621
1-Heptène	98.188	537.29	27.930	0.3310
n-Heptane	100.204	540.20	27.042	0.3495
1-Hexanol	102.177	611.35	34.641	0.5791
1-Octène	112.215	566.65	25.344	0.3764
n-Nonane	128.258	594.60	22.601	0.4435
n-Decane	142.285	617.7	20.824	0.4923

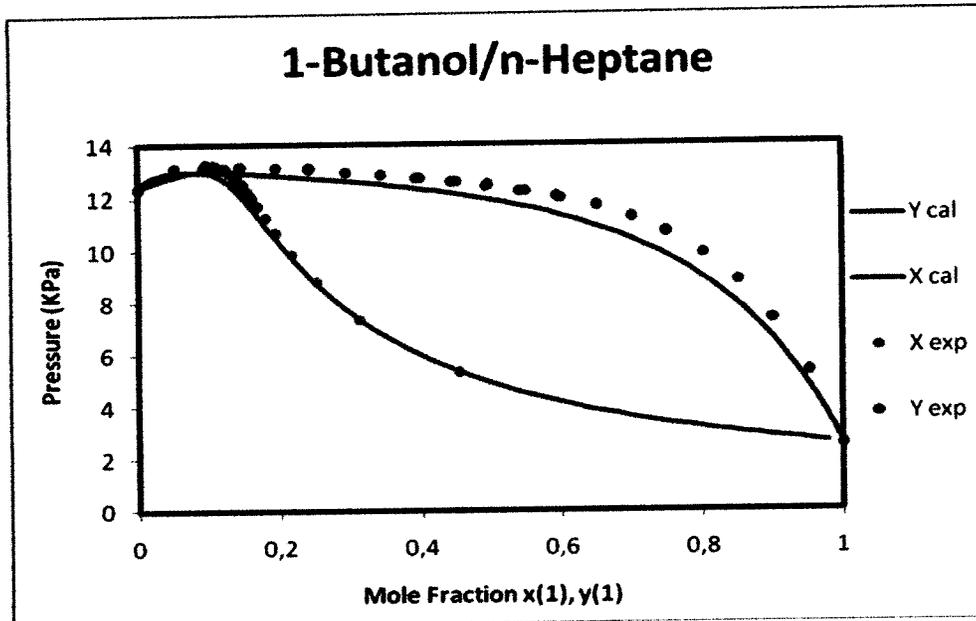


Figure III.1. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + n-Heptane (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

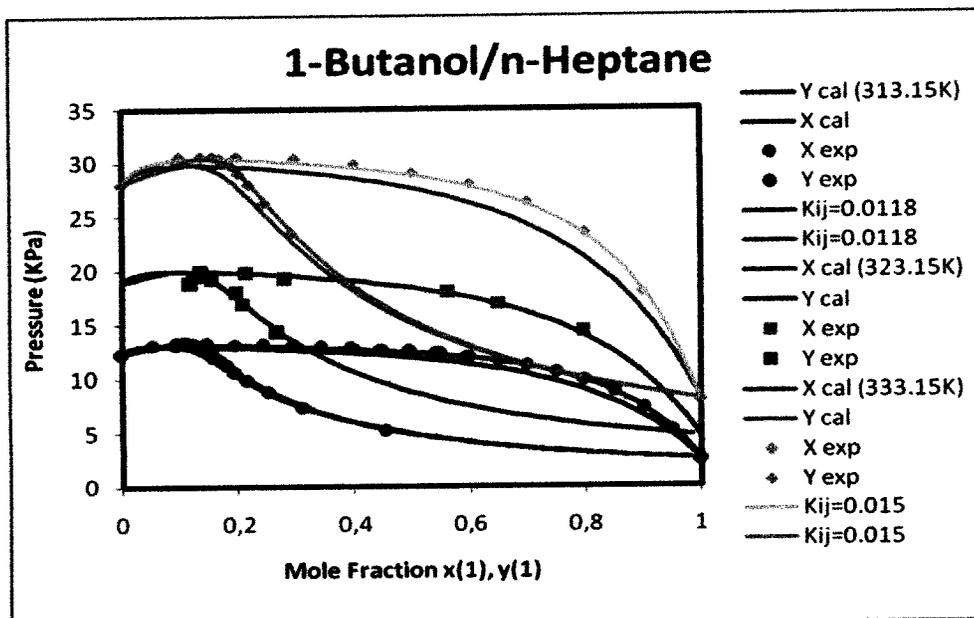


Figure III.2. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + n-Heptane (2) à des différentes températures [313.15 K, 323.15 K, 333.15K]. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

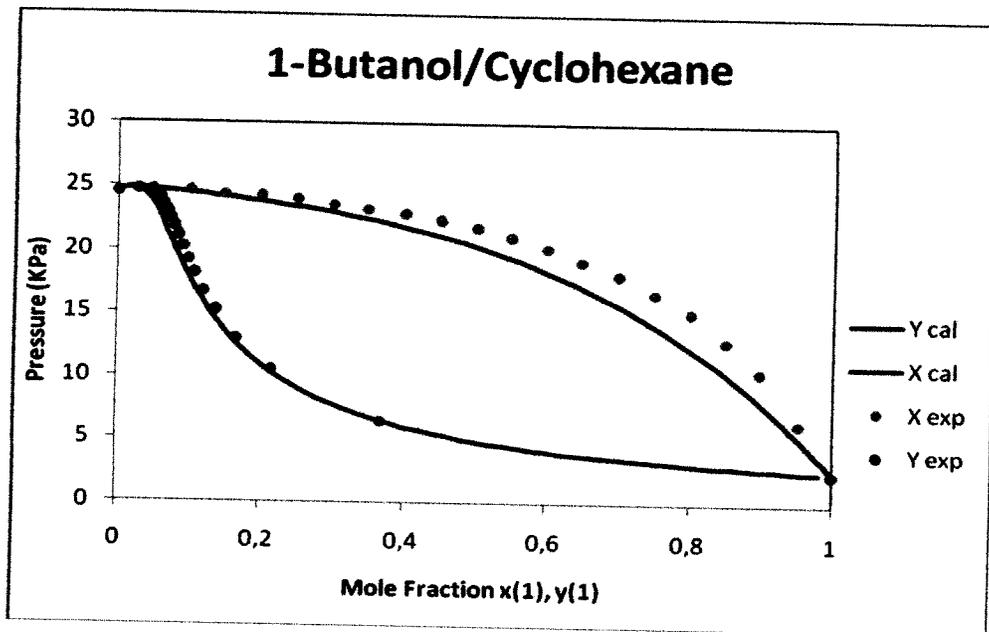


Figure III.3. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + Cyclohexane (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

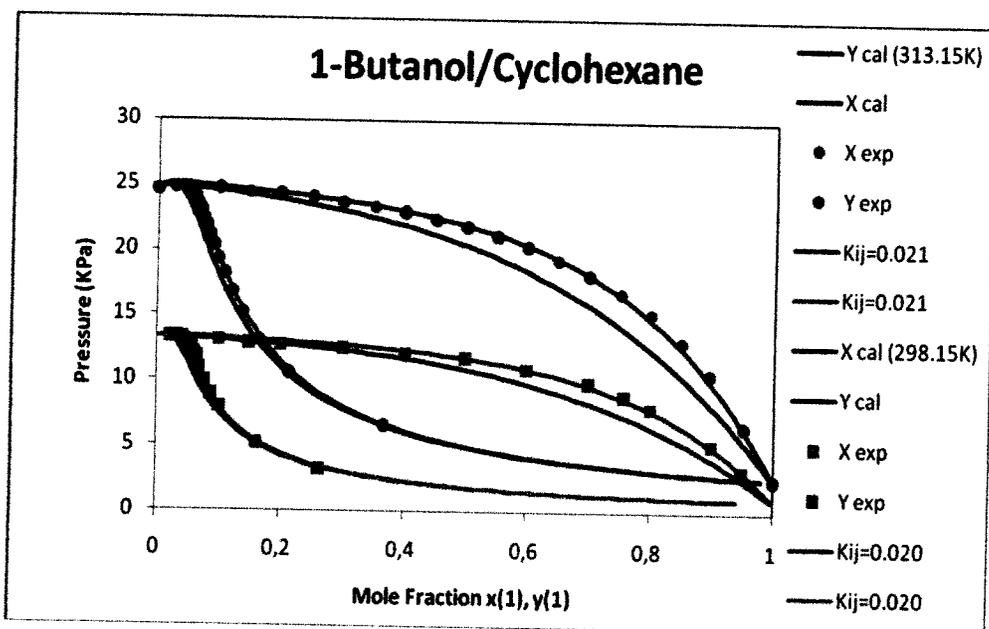


Figure III.4. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + Cyclohexane (2) à des différentes températures [313.15 K, 298.15K]. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

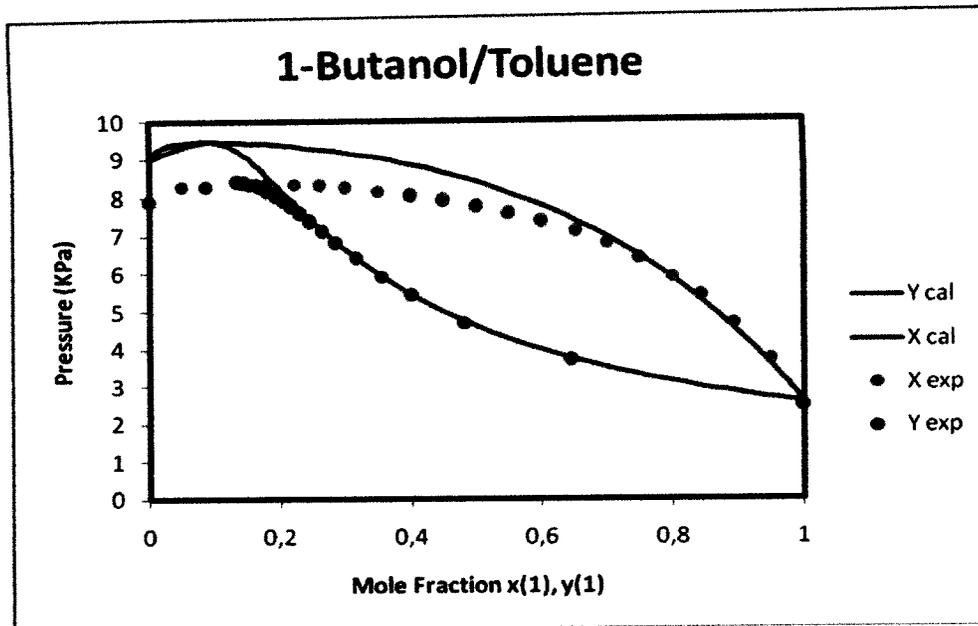


Figure III.5. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + Toluène (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

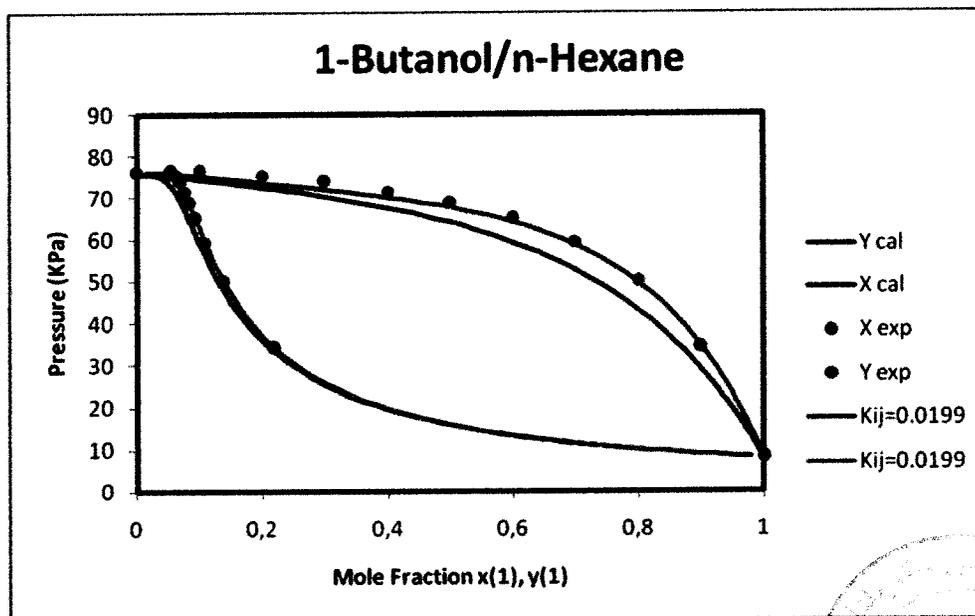
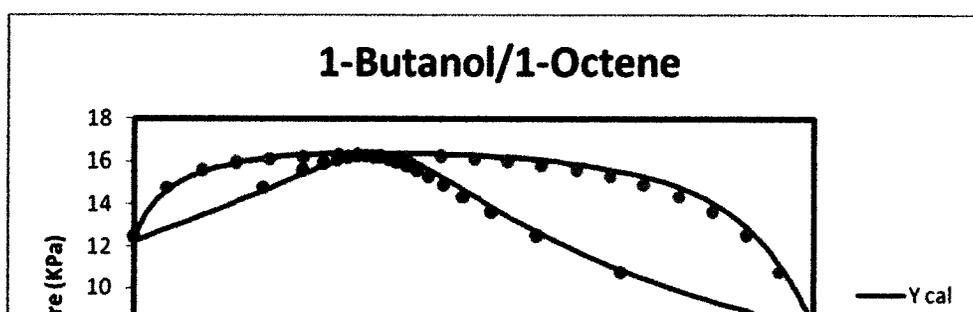


Figure III.6. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + n-Hexane (2) à la température de 333.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)



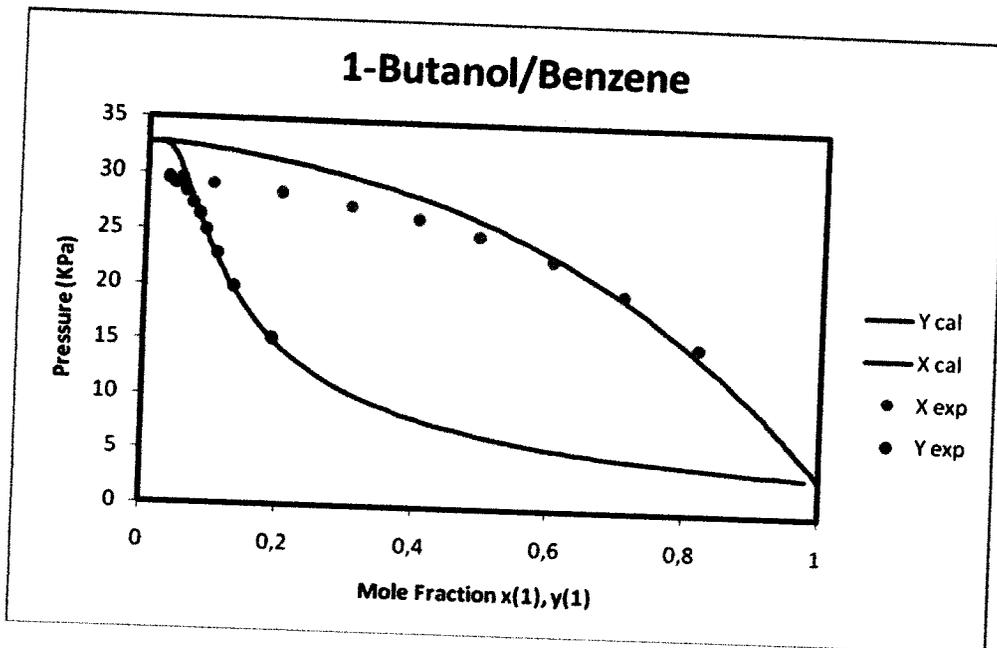


Figure III.9. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + Benzene (2) à la température de 318.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

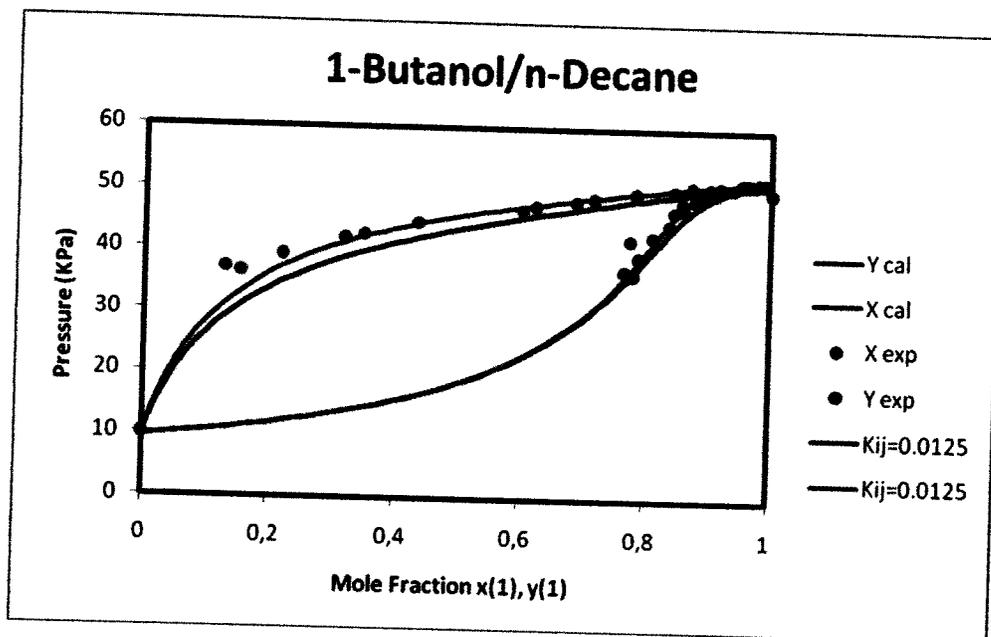


Figure III.10. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Butanol (1) + n-Décane (2) à la température de 373.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

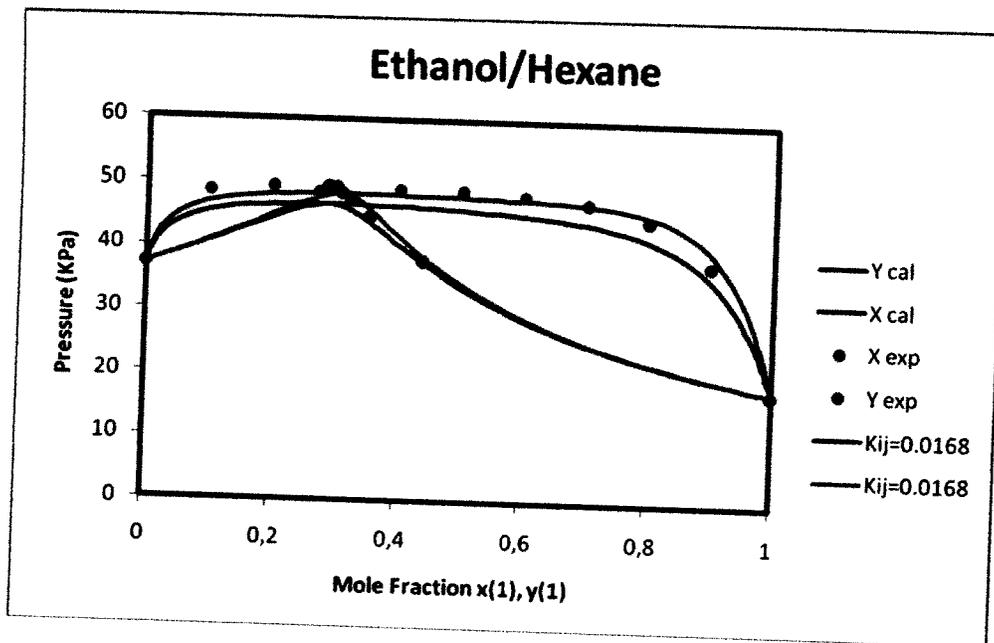


Figure III.11. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Ethanol (1) + n-Hexane (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

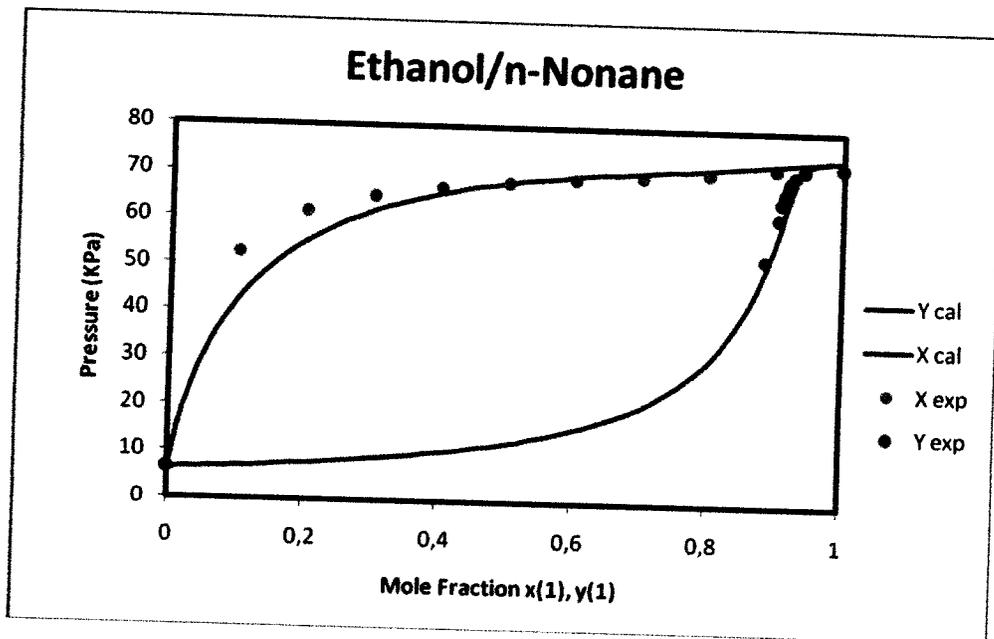


Figure III.12. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Ethanol (1) + n-Nonane (2) à la température de 343.21 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

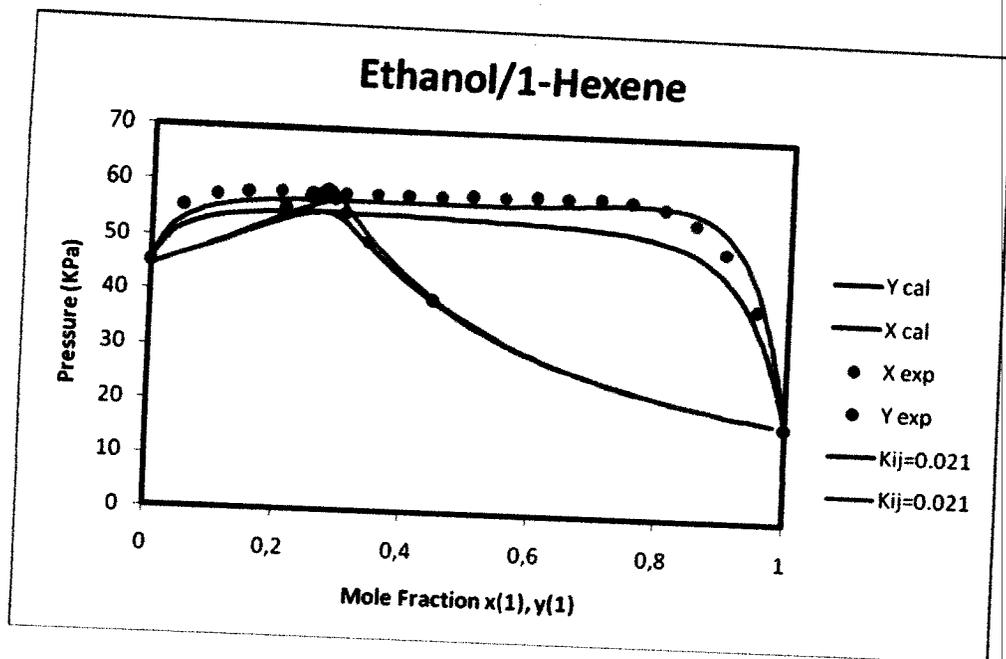


Figure III.13. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Ethanol (1) + 1-Hexene (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

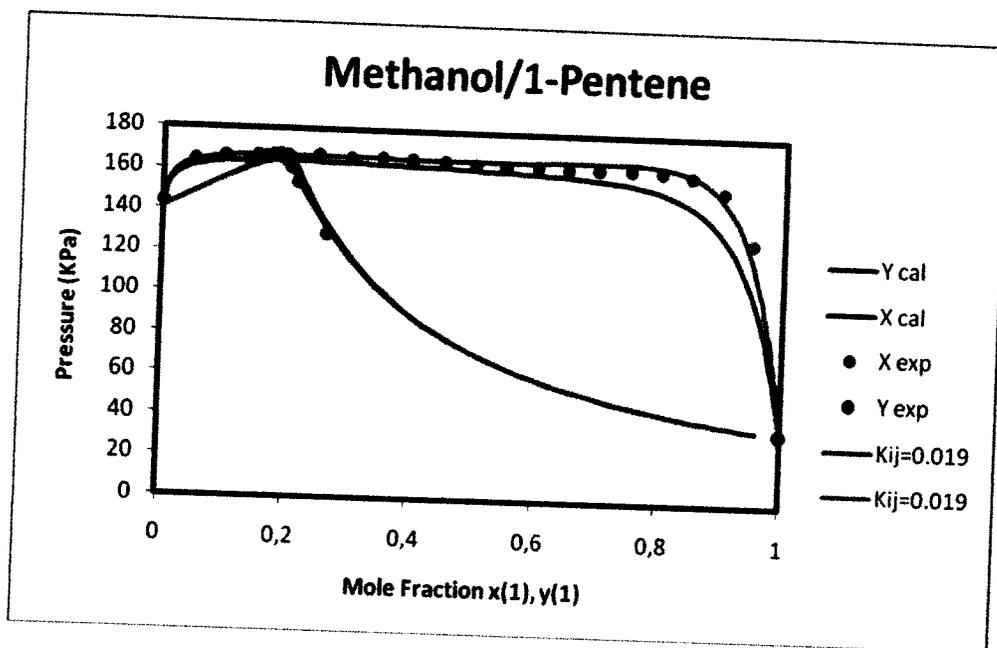


Figure III.14. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Méthanol (1) + 1-Pentene (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

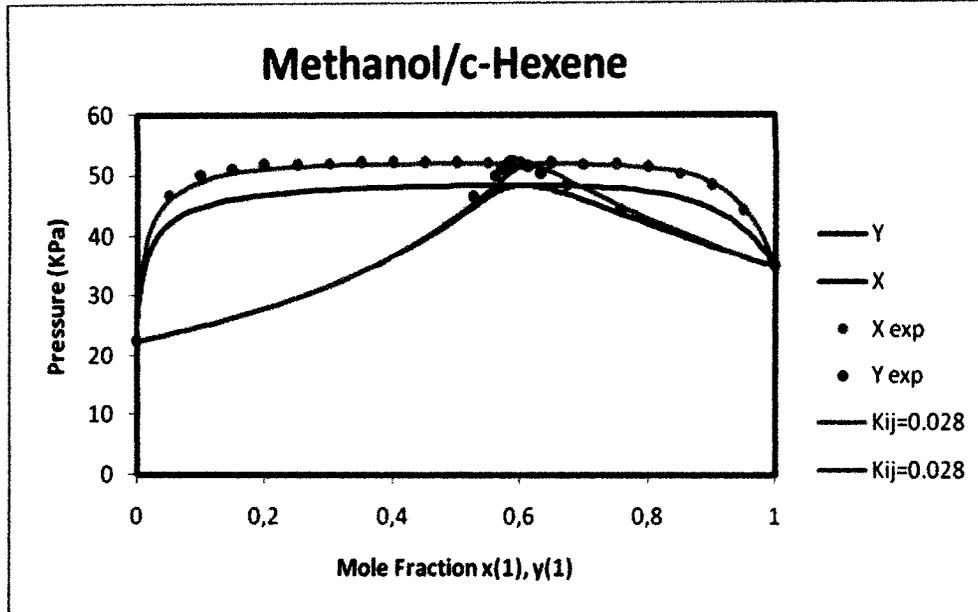


Figure III.15. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Méthanol (1) + Cyclohexene (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

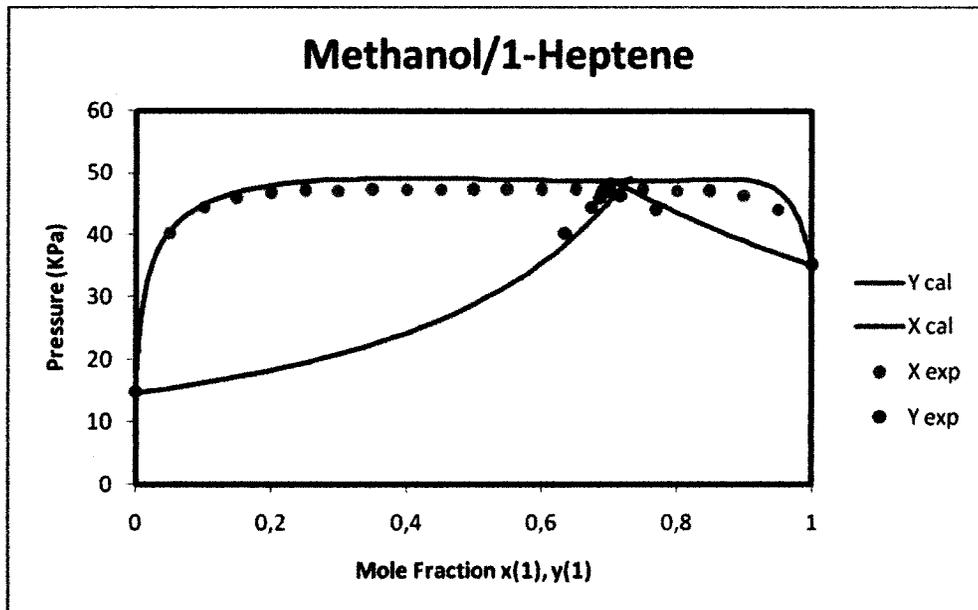


Figure III.16. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Méthanol (1) + 1-Heptene (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

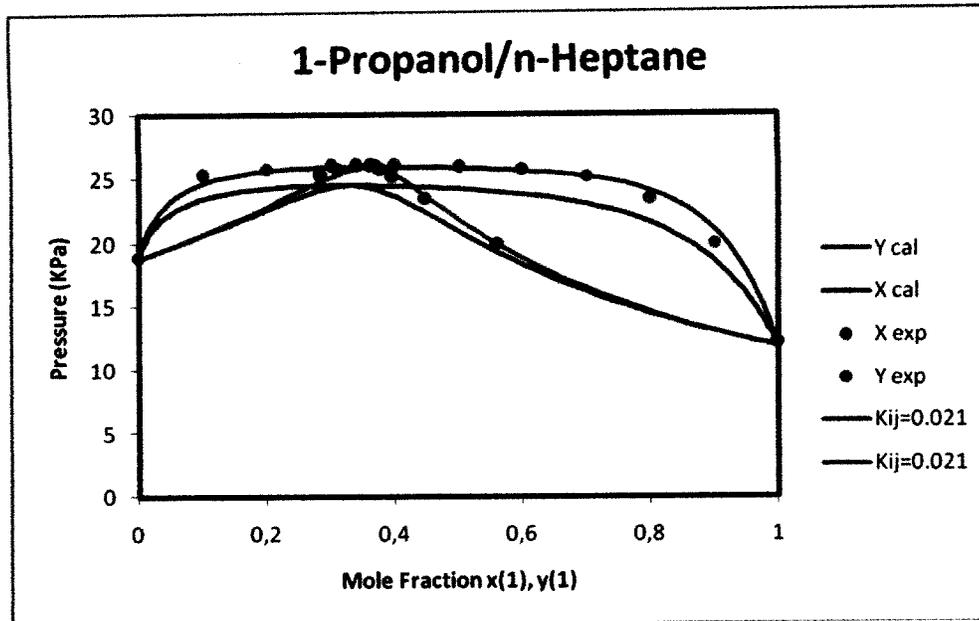


Figure III.17. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Propanol (1) + n-Heptane (2) à la température de 323.00 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

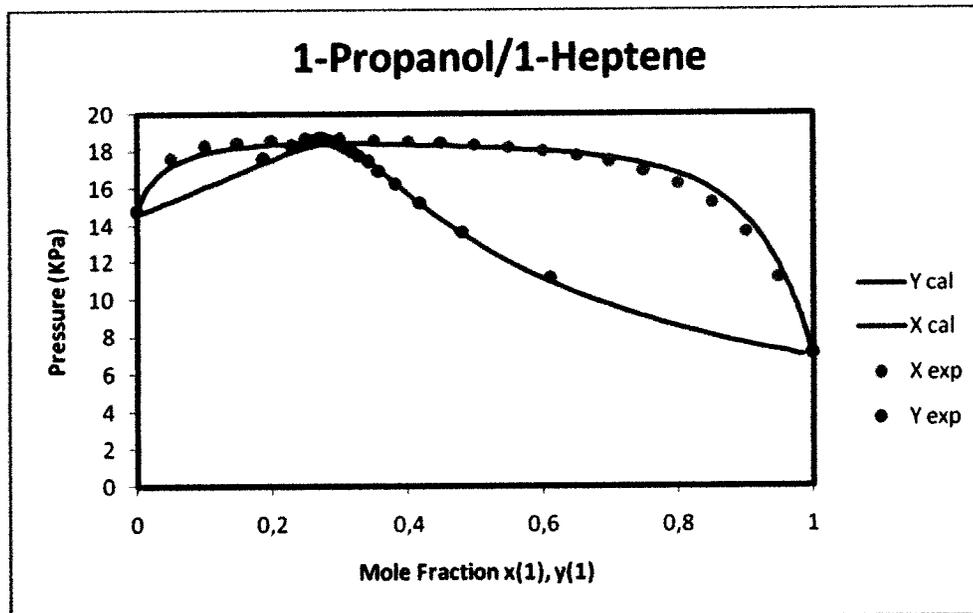


Figure III.18. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1-Propanol (1) + 1-Heptene (2) à la température de 313.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$)

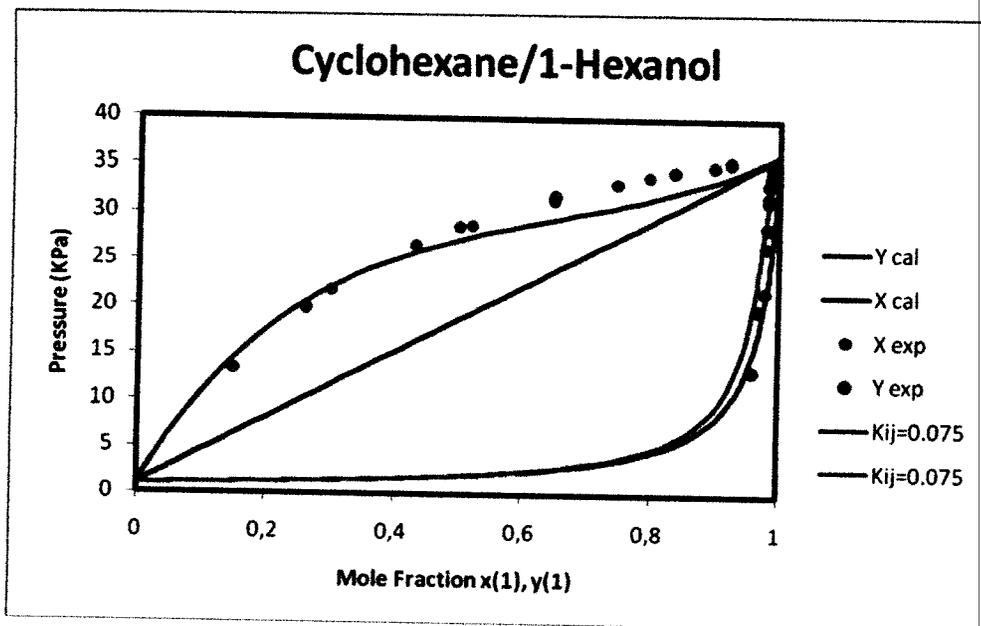


Figure III.19. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Cyclohexane (1) + 1-Hexanol (2) à la température de 323.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$)

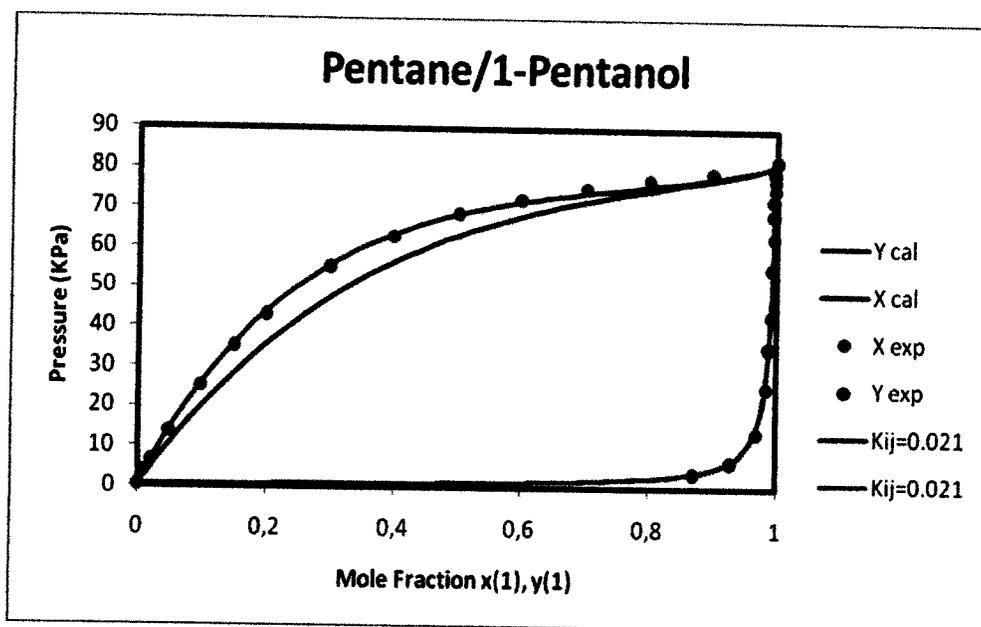


Figure III.20. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Pentane (1) + 1-Pentanol (2) à la température de 303.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation CPA. ($k_{ij}=0$ et $k_{ij} \neq 0$).

Bibliographie

Yakoumis, I. V.; Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Tassios, D. P. (1997). Vapour-Liquide equilibria for alcool/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State. *Fluide Phase Equilibria.*, **17**, 31-47.

Huang, H.; Radosz, M. (1991). Equation of State For Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994-2005.

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

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

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

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

Parmi ces nombreuses équations, nous avons appliqué une équation d'état, récemment développée pour les fluides associés (Cubic-Plus-Association, CPA) afin de modéliser les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour des systèmes binaires constitués d'alcools, en présence d'alcanes, cycloalcanes, alcènes, et composés aromatiques.

CPA emploie la règle de mélange classique d'un-fluide de van der Waals pour les paramètres d'attraction et de covolume du terme physique (a et b) et n'exige aucune règle de mélange ou de combinaison pour les paramètres du terme d'association (ϵ^{AB} et β). Le modèle CPA fait uniquement intervenir, comme paramètre ajustable, le paramètre d'interaction binaire k_{ij} .

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

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

Les valeurs des paramètres d'interaction k_{ij} , de l'équation d'état CPA, sont, par ailleurs, beaucoup plus faibles comparées à celles obtenues à l'aide de l'équation d'état cubique SRK pour les mêmes systèmes.

La prédiction des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur nous a permis de montrer que l'équation CPA était capable de prédire, correctement, les courbes d'ébullition et de rosée, sur tout l'intervalle de composition (y compris au voisinage de $x_1 = 0$ et $x_2 = 1$). Les systèmes présentant des coordonnées azéotropes étant aussi bien représentés que les autres.

Les résultats obtenus ont montré la grande capacité de l'équation d'état CPA à corrélérer et modéliser avec succès les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour les systèmes binaires contenant des composés associés, à savoir des alcools, dans le cas du présent travail, en présence d'alcanes, cycloalcanes, alcènes, et composés aromatiques.