

**République Algérienne Démocratique et populaire**  
**Ministère De l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**Université Mentouri -Constantine**  
**Faculté des Sciences de l'ingénieur**  
**Département de Chimie Industrielle**

N<sup>o</sup> d'ordre :  
Série :

**THESE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DOCTORAT EN SCIENCE**  
**Option Génie des procédés**

*Présenté par*

**M<sup>me</sup> : BEZAZE Hassina Epouse RAMOUL**

**Modélisation Thermodynamique des Equilibres de  
Phases à Haute Pression**

**Soutenue publiquement le :06/06/2012**

**Devant le jury**

**Mr.Bencheikh Lehocine Mossab**  
**Mr.Meniai Abdeslam Hassen**  
**Mr. Kadja Mahfoud**  
**Mr. Hasseine Abdelmalek**  
**Mme. Boukhalfa Nora**

Professeur, Université de Constantine  
Professeur, Université de Constantine  
Professeur, Université de Constantine  
MC, Université de Biskra  
MC, Université de Batna

**Président**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Examinatrice**

## *Remerciements*

*Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir  
permis de mener à terme ce travail*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur A.H. MENJAI, mon  
encadreur, qui m'a guidée et suivie tout le long de la réalisation  
de ce travail. Son assistance précieuse dont il a fait preuve durant  
mon encadrement, l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de  
mon travail, ses conseils, et la confiance qu'il m'a constamment  
témoignée, ont été pour moi très motivants.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de jury,  
Monsieur le professeur BENCHEIKH LEHOUCHE, Messieurs les  
Professeurs KADJA et HASSEINE et Mme Docteur BOUKHALFA.  
Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes  
parents et mon marie ,mes enfants ahmed acine et yahia islam  
,ma très chère sœur halima et son marie qui est mon frère  
Kamel,ma sœur meriem mes frères Saleh ,hamza,nacer,mes nièces  
younes ,jalil (pipou) , hadi (cichine,mohtadi,nejde (nejoud)  
et neuw sara,mon cousin sami mon frère,mon collègue et mon  
frère raouf,mes amies  
nadjet,samah,nerdjesse,issma,karima,somia,nabila,souad,fatima  
et toutes mes collègues de chimie industrielle et ST (technologie)  
qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse. Leur  
soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces  
années.*

## ***SOMMAIRE***

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
• Liste des figures	6
• Liste des tableaux	7
• Nomenclature	9
• Introduction générale	12
<b>CHAPITRE 1 :LES FLUIDES SUPERCRITIQUES</b>	
1.1 Introduction	16
1.2 Les Fluides Supercritiques : Définition et propriétés	17
1.2.1 Définition	17
1.2.2 Propriétés	18
1.2.3 Le Dioxyde de carbone, solvant bio propre :	18
1.2.4 L'extraction par fluide supercritique	22
<b>CHAPITRE 2 :</b>	
Modélisation thermodynamique des équilibres de phases à haute pression	24
2.1 Introduction	24
2.2 Equations d'état cubiques	25
2.2.1 Forme générale	27
2.2.1a L'équation d'état de Redlich et Kwong (1949)	28
2.2.2b La modification de Soave (1972)	29
2.2.2c L'équation d'état de Peng et Robinson (1976)	30
2.2.2d L'extension de 1978	31
2.3 Les règles de mélange	32
2.3.1 Règle de mélange standard Van Der Waals	33
2.3.2 Règle de mélange de Wong Sandler	34
2.4 Modélisations des équilibres de phases thermodynamiques	35

2.4.1 Modélisation de l'équilibre liquide- vapeur à haute pression	36
2.4.1c Algorithmes de calcul des équilibres liquide –vapeur à haute pression	42
2.4.1d Algorithme de calcul de flash	42
2.4.1f Systèmes dilués	43
2.4.2 Modélisation des équilibres liquide- liquide à haute pression	44
2.4.3 Modélisation des équilibres liquide -solide à haute pression	47
2.4.3a 1 Introduction	47
2.4.3b Modèles utilisant l'équation d'état de Peng Robinson	48
2.4.3c l'algorithme de calcul	49
Chapitre.3	
Prédiction du paramètre d'interaction par la méthode de contribution des groupes	
3.1 Introduction	53
3.2 Estimation du paramètre d'interaction par la méthode de contribution de groupes	54
3.2.1 Aspects théoriques	55
3.2.2 Expression de $k_{ij}$ , par la méthode de contribution de groupes	56
3.3 Les équations d'état utilisées	57
3.4 Décomposition des molécules en groupes élémentaires	58
3.4.1 Groupes élémentaires proposés dans la littérature	59
3.4.2 Nouveaux systèmes et introduction de nouveaux groupes élémentaires	59
3.5 Détermination du paramètre d'interaction	61
3.5.1 Les fonctions objectives	61
3.5.2 L'algorithme de calcul	66
3.6 Conclusion	67
Chapitre 4	
OPTIMISATION PAR L'ALGORITHME GENETIQUE	
4.14.1 Algorithme génétique	69
4.1.1 Fonctionnement des algorithmes génétiques	70
4.1.2 Principe d'un algorithme génétique	71

4.5. Section 1. Le codage	72
4.3. Section 2. Opérateurs génétiques	74
4.3.1 Population initiale	74
4.3.2 Sélection	74
4.3.2a La loterie biaisée ou roulette ‘wheel’	74
4.3.2b Croisement binaire	75
4.3.2c Mutation binaire et uniforme	77
Chapitre 5	
Résultats et discussions	
5.1 Modélisation des équilibres liquide –vapeur à haute pression	81
5.1.1 Calcul de flash	81
5.1.2 Equilibres liquide vapeur utilisant les équations d’états avec des exemples réels	83
5.1.3 Utilisation de la constante d’Henry	88
5.2 Equilibre liquide –liquide a haute pression	90
5.3 Equilibre liquide-solide à haute pression	93
5.3.1 Solubilité des acides gras	93
5.3.2 Solutés organiques	96
5.4.1 Modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur	107
5.4.1a Groupes avec les paramètres d’interaction disponibles	107
5.4.1b Nouveaux groupes avec les paramètres d’interaction calculés	116
<b>5.4.2 Modélisation des équilibres solide-liquide</b>	123
- CONCLUSION	129
- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	132
- ANNEXE	137
- TRAVAUX PUBLIES	148

## Liste des figures

<b>Figure</b>
Figure 1.1 : Diagramme P-T pour un corps pur.
Figure 1.2 : Installation d'extraction supercritique
Figure 2.1: Effet de la pression sur la miscibilité, a) basse pression, pas de miscibilité, b) haute pression, immiscibles pour $x_1^I < x_1 < x_1^{II}$
Figure 2.2: Effet de la pression sur la miscibilité a) basse pression, immiscibilité pour $x_1^I < x_1 < x_1^{II}$ ; b) haute pression, pas d'immiscibilité
Figure 5.1 Equilibres liquide-vapeur à haute pression
Figure 5.2 Solubilité de l'azote dans l'eau à haute pression utilisant la constante d'Henry
Figure 5.3 Equilibre liquide-liquide pour le système Acétone-CS <sub>2</sub> à 273K
Figure 5.4: Equilibres liquid-liquide pour les systèmes Acétate de Butyle(BA) –CO <sub>2</sub> et Acide hexanoïque- (HA) –CO <sub>2</sub> avec différents valeurs de $k_{ij}$
Figure 5.5: Solubilité de différents acides gras dans le CO <sub>2</sub> supercritique
Figure 5.6: Solubilité de composés organiques dans le CO <sub>2</sub> supercritique
Figure 5.7: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO <sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-VDW(MR).
Figure 5.8: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO <sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-WS(MR).
Figure 5.9: Solubilité de composés organiques ternaires dans le CO <sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-VDW(MR).
Figure 5.10: Solubilité de composés organiques ternaires dans le CO <sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-WS(MR).
Figure 5.11: Equilibre liquide-vapeur pour différents types de systèmes d'hydrocarbures(a : linéaires ,b : ramifiés ,c :cycliques,d :aromatiques) ,
Figure 5.12: Equilibre liquide-vapeur pour différents nouveaux systèmes
Figure 5.13: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO <sub>2</sub> supercritique utilisant les modèles prédictives PPR76-VDW,PPR78-VDW,PRK-VDW,PS-VDW , PPR76-WS,PPR78-WS,PRK-WS,PS-WS.

## LISTE DES TABLEAUX

### Tableau

Tableau 1.1: Ordre de grandeur de la densité, de la viscosité et du coefficient d'autodiffusion D des gaz, des liquides et des fluides supercritiques

Tableau 1.2 : Domaine d'applications du CO<sub>2</sub> supercritique

Tableau 2.1 : Les principales équations cubiques et leurs paramètres

Tableau 3.1 : Liste des groupes élémentaires.

Tableau 3.2: Nouveaux groupes élémentaires

Tableau 5.1 Calcul des facteurs K pour le système Ethane (1) – Heptane (2)

Tableau 5.2 Calcul des compositions liquide et vapeur à l'équilibre Tableau 5.3:

Composition et pression critique des différents systèmes à l'équilibre liquide-vapeur

Tableau 5.4: Moyenne de déviation relative pour tous les systèmes

Tableau 5.5 Moyenne de déviation relative pour les systèmes Acétate de butyle et Acide hexanoïque dans le CO<sub>2</sub>

Tableau 5.17 La valeur du kij pour les systèmes étudiés

Tableau 5.18: Comparaison de la précision des différents modèles pour les différents systèmes

Tableau 5.22: Comparaison des différents modèles prédictifs utilisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes pour les équilibres liquide-vapeur

Tableaux 5.24 .a-b): paramètres d'interaction des nouveaux groupes pour les composés solides

Tableau 5.25 : Tableau 5.25: Comparaison des différents modèles prédictifs utilisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes pour les équilibres solide-liquide

# **NOMENCLATURE**

# Nomenclature

$a_i$  : paramètre lié au corps pur i

$a_m$  :paramètres pour le mélange

$A_{kl}, B_{kl}$  coefficients d'interactions moléculaires des groupes alimentaires[Bar].

$b_i$  : paramètre lié au corps pur i

$b_m$  :paramètres pour le mélange

$f_i^v$  :la fugacité du constituant i dans la phase vapeur

$f_i^l$  : la fugacité du constituant i dans la phase liquide

$H_{i,solvant}$  : la constante d'Henry évalué à une référence arbitraire de pression  $P_r$  , à

$x_i \rightarrow 0$

$\Delta g$  : énergie de Gibbs molaire (Bar.Cm<sup>3</sup>/mol K)

$k_{ij}$  ::paramètres d'interaction binaire entre la molécule i et j.

$l_{ij}$  :paramètres d'interaction binaire entre la molécule i et j.

$P$  : pression (Bar)

$P_c$ :pression critique (Bar)

$P^s$  : pression a l'état de saturation (Bar)

$Q_i^v, Q_i^l$  : le coefficient du fugacité du constituant i dans la phase vapeur et liquide

$R$  : constante des gaz parfait(83.14 Bar.Cm<sup>3</sup>/mol. K)

$T$  : Température du système (K)

$T_c$  : Température critique (K)

$u$  : constante lié a l'équation d'état

$V$  :volume molaire

$V^s$  : volume a l'état de saturation (Cm<sup>3</sup>/mol)

$V_i^\infty$  :volume molaire partielle à dilution infinie

$w$  constante lié a l'équation d'état

$x_i$  : la fraction de la phase liquide

$y_i$  : la fraction de la phase vapeur

$Z$  : le facteur de compressibilité

**lettre grecques :**

$\omega$  : facteur acentrique

$\gamma_i^\infty$  : Coefficient d'activité à dilution infinie.

$\gamma_i$  coefficient d'activité

**indices :**

m mélange

c propriété critique

i,j constituants

**exposant :**

s propriété de saturation

l liquide

v vapeur

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Un grand nombre de procédés industriels nécessitent des hautes pressions dans certaines de leurs étapes, particulièrement celles faisant intervenir des techniques séparatives telles que la distillation, l'absorption, l'évaporation, etc., et ce essentiellement pour des raisons dépendant de la nature des systèmes chimiques impliqués et des conditions opératoires de température et de pression requises, et aussi pour des facteurs économiques. A titre d'exemple, l'équilibre de phases à haute pression est d'un grand intérêt en exploration géologique, lors du forage des puits de pétrole et gaz naturel, d'où l'idée déjà de l'importance de ce type de procédés.

Cependant le terme 'haute pression' est relatif et dépend du domaine d'application où, par exemple, dans certains procédés une pression correspondant à 1 mm de mercure peut être considérée comme haute pression, alors que pour d'autres tels que ceux concernant l'état solide, une pression de quelques centaines de bars peut être considérée comme modérée. Généralement, pour les fluides purs, les pressions critiques varient de 2.3 bars pour l'hélium à 1500 bars pour le mercure et pour certains procédés industriels, il est requis d'opérer à 50000 bars, tel que par exemple la synthèse du Diamond, ou encore à  $10^6$  bars tel que dans les techniques très sophistiquées pour la production des tubes pour les réacteurs chimiques. A un degré plus modéré des pressions entre 100 et 1000 bars prévalent dans certains procédés comme la chromatographie phase liquide (HPLC), des procédés d'hydrogénation, des procédés de synthèse de l'ammoniac, méthanol, acide acétique, etc.

Une des conséquences de la haute pression est que le procédé met généralement en jeu des fluides supercritiques qui ont montré de grandes possibilités d'application tels que l'extraction supercritique qui, dans un souci d'illustration et réaffirmation de l'utilité des procédés à haute pression, sera décrite plus en détail dans le chapitre suivant.

Le présent travail est surtout concerné par l'aspect thermodynamique où bien que l'importance des équilibres de phases à haute pression a été longtemps reconnue, l'utilisation et l'application de la thermodynamique pour leur compréhension qualitative et quantitative, n'est pas une tâche aisée. Cependant avec l'évolution des moyens de calculs numériques, de grands pas ont été réalisés avec le développement de modèles thermodynamiques assez fiables permettant la résolution d'un grand nombre de problèmes d'une manière réaliste. Par conséquent, cette étude vise la compréhension, le développement et l'utilisation des bases sur lesquelles sont développés les modèles thermodynamiques correspondants.

Cette étude a aussi été une opportunité pour examiner le problème assez important même à l'échelle industrielle, du choix de l'équation d'état la plus appropriée pour un système donné. Ceci est encore plus complexe, comparativement au cas classique en raison des conditions de température et de pression assez élevées. L'autre difficulté réside aussi dans la combinaison de l'équation d'état avec une règle de mélange adéquate, où une grande variété est proposée dans la littérature. Heureusement le développement des calculateurs numériques a grandement contribué à la minimisation de l'effet négatif de ces contraintes du fait que plusieurs possibilités de combinaisons équation d'état – règle de mélange peuvent être testées en un temps de calcul assez réaliste. Lorsque cette équation d'état est appliquée aux mélanges, les interactions moléculaires sont prises en compte par un paramètre d'interaction binaire, appelé  $k_{ij}$  dont il est proposé dans ce travail de l'estimer par une méthode de contribution de groupes, exploitant le fait qu'il ne dépend que de la température du mélange et que son calcul ne nécessite pas la connaissance d'autres propriétés autres que celles requises par l'équation d'état, c'est-à-dire les propriétés critiques comme la température critique, la pression critique ainsi que le facteur acentrique des corps purs constituant le mélange.

Tous ces facteurs ont stimulé la réalisation de ce travail avec comme objectif principal la maîtrise et l'amélioration de l'utilisation des modèles thermodynamiques décrivant les équilibres de phases à haute pression, qui sont de loin différents des cas classiques habituels, à pressions faibles ou modérées.

Par conséquent après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance du thème abordé avec une brève citation de quelques exemples réels,

ainsi que l'objectif visé, le manuscrit présente le premier chapitre qui donne une description de l'utilisation des fluides supercritiques.

Le deuxième chapitre est consacré à une description détaillée de la modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-solide, à des équations d'état cubiques et des règles de mélange les plus utilisées. L'importance du choix de la combinaison equation d'état-Règle de mélanges est montrée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation du modèle de calcul du paramètre d'interaction binaire basée sur la méthode de contribution de groupes.

Le quatrième chapitre concerne la description de la méthode d'optimisation numérique, basée sur l'algorithme génétique.

Le cinquième chapitre concerne la présentation de tous les résultats auxquels cette étude a abouti, ainsi que leur discussion. Il à été organisé en trois parties où la première partie rappelle les résultats obtenus préalablement au cours du Magister, la deuxième expose un aperçu sur le travail réalisé au magister, puisque la présente étude est une continuation dans le même axe d'étude.

Enfin, une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants issus de cette étude.

Tous les organigrammes et un modèle de calcul du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  sont insérés en annexe.

**CHAPITRE 1**  
**LES FLUIDES**  
**SUPERCRITIQUES**

# Chapitre 1.

## Les fluides supercritiques

Comme souligné dans l'introduction générale, le nombre de procédés industriels qui font intervenir les fluides supercritiques deviennent de plus en plus important, particulièrement en ce qui concerne les techniques de séparation, telle que l'extraction supercritique. Par conséquent, ce chapitre décrit certaines applications ayant un lien avec ce domaine.

Cependant, à priori, il a semblé utile de donner certaines définitions fondamentales, en prenant le plus souvent le gaz CO<sub>2</sub>, comme exemple.

### 1.1 Introduction

Les fluides supercritiques (FSC) font l'objet de plusieurs travaux de recherche, tant sur le plan fondamental qu'appliqué. L'intérêt majeur de ces fluides réside dans la possibilité de moduler et d'ajuster leurs propriétés physico-chimiques de l'état gazeux à l'état liquide (masse volumique, propriétés de transport...). Les procédés les mettant en œuvre sont divers et d'un intérêt grandissant dans de nombreux secteurs.

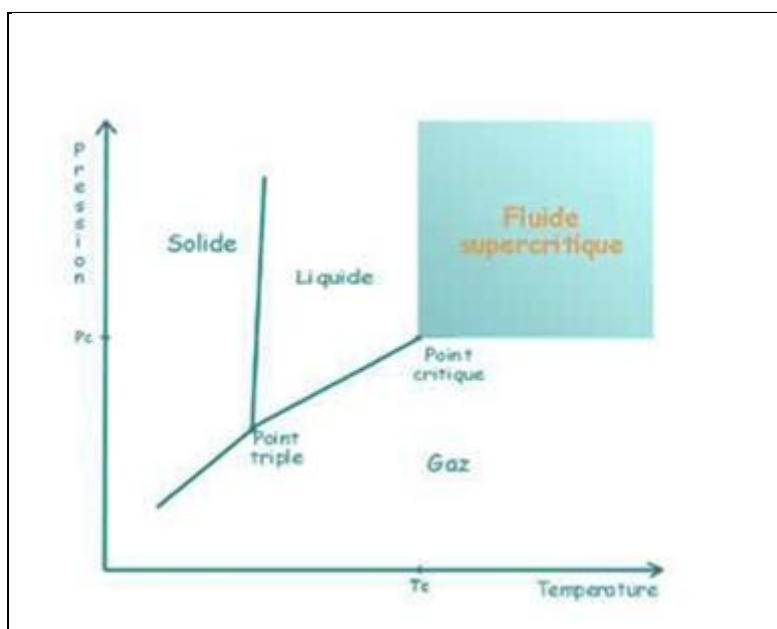
Initialement, la technique du CO<sub>2</sub> supercritique permettait de traiter l'uranium afin d'obtenir de l'uranium enrichi destiné au fonctionnement des réacteurs nucléaires. L'arrivée du laser a rendu obsolète l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique dans ce cas précis d'application. Le transfert de cette technologie vers un grand nombre d'autres secteurs de l'industrie a permis d'entrevoir de nouvelles perspectives. Par exemple, dans la fabrication de boissons alcoolisées, les fluides supercritiques ont totalement remplacé les solvants classiques pour l'extraction des principes amers du houblon [1,2]. Aussi

plus de 50% du café décaféiné produit dans le monde est obtenu par extraction supercritique de la caféine [1,2,3]. Le CO<sub>2</sub> supercritique est aussi utilisé dans l'industrie cométique pour la fabrication des parfums directement à partir des pétales de fleurs. Par conséquent, les fluides supercritiques peuvent être une alternative prometteuse aux solvants classiques et ayant aussi l'avantage non négligeable d'être propres en réduisant les émissions de composés organiques volatils [1].

## 1.2. Les Fluides Supercritiques: définition et propriétés

### 1.2.1. Définition

Le diagramme (P-T) montré par la figure 1.1 précise les domaines des trois états de la matière solide, liquide et gazeux. Les raccordements de ces différents domaines correspondent aux transitions de phase. Par exemple, au point triple les trois phases coexistent. Au delà, la courbe de vaporisation (liquide-gaz) présente un point d'arrêt, le point critique défini par une pression, une température et une masse volumique critiques ( $P_c$ ,  $T_c$  et  $\rho_c$ ) au-delà duquel les phases cessent de coexister, allant dans le domaine supercritique [2].



**Figure 1.1 :** Diagramme P-T pour un corps pur.

Au point critique, trois phénomènes sont mis en évidence:

- ✓ La masse volumique du liquide est identique à celle du gaz et on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase vapeur. Il n'y a plus d'interface l-g.
- ✓ Le fluide pur devient instable thermiquement et mécaniquement.
- ✓ Enfin on peut observer un phénomène d'opalescence critique. Celui-ci est dû à des fluctuations locales de masse volumique qui s'établissent sur des échelles spatiales comparables aux longueurs d'onde de la lumière d'observation (~500nm) [2].

### 1.2.2. Propriétés

De part leurs propriétés physico-chimiques, les fluides supercritiques présentent à la fois les avantages des fluides à l'état liquide et ceux des fluides à l'état gazeux. En effet, un corps pur à l'état supercritique présente une densité voisine de celle de l'état liquide, une viscosité proche de celle de l'état gazeux et une diffusivité intermédiaire. Ces caractéristiques montrées dans le tableau 1.1 ci-dessus confèrent aux fluides supercritiques un pouvoir appréciable de pénétration dans les mélanges de solutés [2].

**Tableau 1.1:** Ordre de grandeur des propriétés physiques des liquides,

Des gaz et des fluides supercritiques [2].

Etat physique	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (g/cm.s)	D (cm <sup>2</sup> /s)
Gaz P=1bar	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	0,2
Liquide	1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>
Fluide supercritique (T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub> )	0,3	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>

### 1.2.3. Le Dioxyde de carbone, un solvant bio propre

Le CO<sub>2</sub> est en tête des fluides supercritiques industriels car il permet de développer des procédés à basse température pour des produits thermosensibles [2,4,5]. Naturellement il est à l'état gazeux et est en abondance dans l'atmosphère. Il s'avère être un solvant exceptionnel dès qu'on le soumet à des conditions de pression et de température particulières. Par exemple en élevant la température du CO<sub>2</sub> de quelques degrés (35°) par rapport à la température ambiante et en le soumettant en revanche, à une pression très élevée (70 à 300 bars), le CO<sub>2</sub> atteint un état critique, entre gaz et liquide. C'est cet état dit "supercritique" qui confère au dioxyde de carbone un fort pouvoir solvant, tout en lui permettant de conserver ses

qualités intrinsèques [ 1,2]. Il présente par ailleurs de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix telles que :

- ✓ Non toxique;
- ✓ Peu onéreux;
- ✓ Non inflammable;
- ✓ Haute pureté;
- ✓ Inodore;
- ✓ Des conditions critiques facilement accessibles;
- ✓ Un coefficient de diffusion élevé
- ✓ Une faible réactivité chimique.

Les domaines d'application du CO<sub>2</sub> supercritique sont extrêmement variés et dans le tableau 1.2, sont montrées quelques unes parmi les plus importantes et touchant différents secteurs industriels.

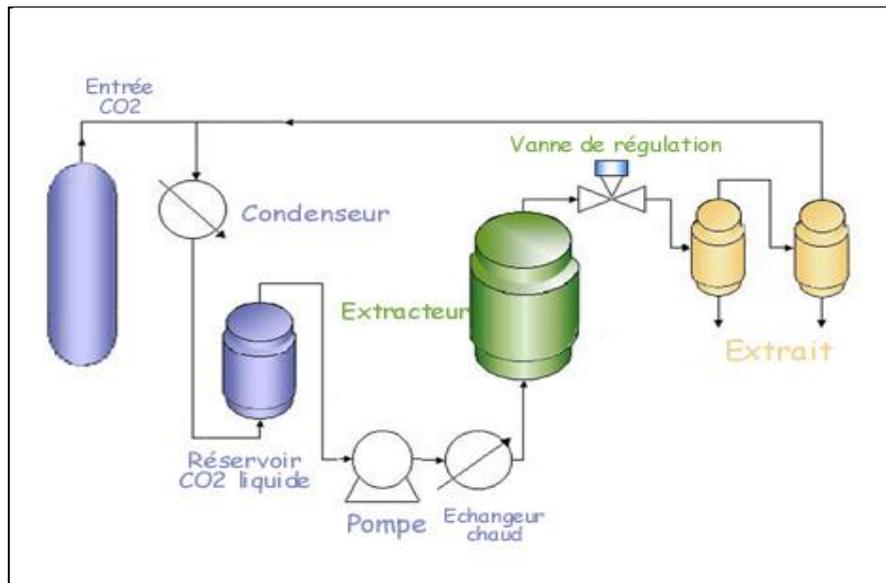
**Tableau 1.2 : Domaine d'applications du CO<sub>2</sub> supercritique [1,2].**

<b>Ingrédients alimentaires</b>	La décaféinassions du café reste l'application majeure dans ce domaine, mais de nombreux produits sont maintenant disponibles sur le marché : extraits d'épices et d'aromates, extraits de houblon, colorants naturels...
<b>Industrie pharmaceutique et chimie fine</b>	Purification d'actifs de synthèse, extraction de principes actifs naturels, génération de particules et encapsulation pour les systèmes de libération contrôlée,... une large gamme d'applications qui conjuguent efficacité et innovation.
<b>Cosmétique</b>	Certifiés BIO ou simplement naturels, les extraits cosmétiques peuvent être préparés, raffinés, désodorisés, formulés, à l'aide du CO <sub>2</sub> supercritique.
<b>Parfumerie</b>	L'extrait de baies roses est l'un des plus célèbres produits de parfumerie obtenus par extraction CO <sub>2</sub> . Riches en notes de tête et proche des saveurs originelles, les extraits CO <sub>2</sub> sont une réelle innovation pour l'industrie de la parfumerie.
<b>Et de nombreuses autres</b>	Du nettoyage de précision pour l'électronique à l'élaboration de nouveaux matériaux, de nombreuses applications innovantes - souvent inattendues - sont développées chaque année.

Les applications des procédés à fluides supercritiques ont été présentées dans les années 40, mais c'est à partir des années 70 qu'elles ont pris un vrai essor à l'échelle industrielle principalement dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, chimiques, et pétrochimiques. Un grand nombre d'autres applications sont aujourd'hui utilisées à l'échelle industrielle et certaines parmi les plus importantes sont décrites comme suit

#### **1.2.4. L'extraction par fluide supercritique [1,2,3,4,5].**

Cette opération est intéressante parce que les propriétés de pouvoir solvant et la sélectivité varient rapidement en fonction de la pression dans un domaine de température assez voisin de la température critique du solvant. La solubilité du solide dans le fluide supercritique peut être soudainement large quand le gaz à compresser (fluide supercritique) est proche de son point critique, conduisant à une opération de séparation appelée justement 'extraction supercritique'. Elle est fondamentalement basée sur le fait que les solubilités dans un fluide supercritique augmentent en même temps que la densité et que différents solutés montrent des solubilités différentes aux mêmes conditions. L'extraction par fluide supercritique est particulièrement utilisée pour la séparation des substances de poids moléculaire moyen et de faible polarité. L'utilisation des fluides supercritiques pour extraire les substances a montré des avantages certains du fait que ces fluides sont à bon marché, sans contaminants, et moins coûteux à détruire, en toute sécurité, que les solvants organiques classiques. Schématiquement le procédé d'extraction à fluide supercritique peut être montré comme suit:



**Figure 1.2 : Installation d'extraction supercritique**

On suppose que l'extracteur renferme un mélange de composés solides, mutuellement insolubles et que le CO<sub>2</sub> liquide préférentiellement dissout un composé bien déterminé aux conditions de température et de pression, T et P, proches des conditions critiques du solvant. Après saturation par le soluté à extraire, le courant de solvant passe par une détente, assez légère, causant une diminution de la densité du solvant et engendrant une précipitation du composé solide. Le courant de solvant contenant une petite quantité du composé à extraire est alors recyclé pour subir une autre compression et la même étape est répétée. De cette manière, il y'a un gain d'énergie par rapport à l'extraction classique conventionnelle, surtout en ce qui concerne l'étape de récupération du solvant.

Par conséquent l'extraction par fluide supercritique peut être vue comme une méthode importante pour la purification à grande échelle de matrices liquides ou solides complexes, comme les effluents pollués par exemple. Son principal avantage est que le fluide supercritique peut facilement être retiré après extraction, par abaissement de la température, de la pression, ou des deux. Le fluide supercritique devient un gaz, et les espèces extraites se condensent en un liquide ou un solide. Un exemple de cette méthode est l'extraction de la caféine du café (décaféinassions).

Cependant l'extraction de composés de matrices solides est souvent délicate. Elle nécessite la réussite de plusieurs étapes successives telles que: désorption du composé, diffusion de celui-ci à l'intérieur de la matrice, solubilisation par l'extractant,

diffusion dans celui-ci, puis entraînement. Il est donc important de choisir correctement les conditions d'extraction, telles que la nature de l'extractant (afin d'assurer la solubilisation du soluté, de préférence sélective pour éviter la présence d'interférents), la température (une température élevée permettant de diminuer la viscosité de l'extractant, d'augmenter les coefficients de diffusion, et de favoriser la désorption des solutés), et la taille des particules de matrice (afin de faciliter le passage des solutés dans l'extractant). L'extraction par un fluide supercritique (SFE) utilise les propriétés particulières de l'état supercritique (faible viscosité, coefficients de diffusion et compressibilité élevés, pouvoir solvant dépendant de la pression et de la température) afin de réaliser des extractions sélectives et rapides. Elle a donné des résultats très satisfaisants pour de nombreuses applications. Cependant le nombre élevé de paramètres à optimiser (pression, température, ajout de solvant organique, débit, etc.) et la nécessité de mettre au point les conditions d'extraction pour chaque application (nature de la matrice et des solutés) rendent cette technique très contraignante et d'un développement difficile. Mais d'une façon générale, l'avantage de l'extraction supercritique, par rapport à la distillation est que la séparation peut être accomplie à des températures modérées, et en conséquence peut être appliquée à la récupération des substances volatiles. Cependant le développement de procédé de séparation opérant à forte pression (l'extraction supercritique) nécessite la connaissance des équilibres de phases afin de fixer correctement les conditions de fonctionnement d'un procédé. Il convient aussi de bien connaître le comportement du soluté dans la phase supercritique, l'évolution de la solubilité et de son état physique en fonction de la pression et de la température. La diversité des diagrammes thermodynamiques associés à ces mélanges est extrêmement large et il est difficile de les calculer de manière fiable, sans l'appui de données expérimentales.

**CHAPITRE 2**  
**MODELISATION**  
**THERMODYNAMIQUE DE**  
**L'EQUILIBRE DE PHASE**

## **Chapitre 2.**

# **Modélisation thermodynamique des équilibres de phases à haute pression**

### **2.1 Introduction**

La mesure expérimentale des équilibres de phases n'est pas facile et est encore plus complexe pour les systèmes où les pressions sont assez élevées. Par conséquent la modélisation de tels équilibres est inévitable et même indispensable pour le calcul de systèmes dont les procédés font intervenir particulièrement des techniques séparatives qui mettent généralement en jeu différentes phases. Elle permet aussi une bonne compréhension et analyse des systèmes à base de représentation des données d'équilibre, réduisant ainsi le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour aboutir à un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique assez rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions données, ainsi que de leur complexité, rendant nécessaire l'introduction d'équations d'état.

L'équilibre de phases à haute pression, similairement au cas à pression faible ou modérée, est fondamentalement basé sur la condition d'égalité de la fugacité de chaque constituant dans chaque phase présente dans le système. Cette condition n'aura de sens que si une relation entre les fugacités des constituants du système et certaines propriétés mesurables telles que la pression, la température, etc., existe. Le développement de cette relation aboutit aux différents modèles thermodynamiques qui généralement reposent sur la combinaison d'une équation d'état avec une règle de mélange appropriée.

Cependant certaines différences entre les cas à pression faible ou modérée avec ceux à haute pression existent et dépendent surtout de la nature liquide, vapeur ou solide des phases. Par exemple pour un équilibre liquide -vapeur à haute pression, les différences suivantes peuvent être notées:

- L'effet de la pression sur les propriétés de la phase liquide peut être important comparativement au cas de pression faible ou modérée où il est le plus souvent négligé. Par exemple, une erreur importante peut être commise en supposant que le volume molaire partiel d'un constituant est égal à celui du liquide pur;
- Les fugacités de la phase vapeur doivent être calculées à partir d'équations d'état qui ont tendance à être complexes, comparativement au cas de faible pression où les fugacités sont prises égales à l'unité ou calculées selon l'équation du Viriel si les valeurs des pressions sont modérées;
- La présence de fluides supercritiques doit être prise en considération puisque la température est supérieure à la température critique d'au moins un constituant. Ceci pose un problème au niveau du choix de l'état standard.

Donc déjà tous ces facteurs donnent une idée sur la différence dans le calcul d'équilibre de phases à haute pression et celui à pression faible ou modérée.

Cependant la difficulté essentielle pour le calcul d'équilibre à haute pression réside dans le choix de la combinaison Equation d'état-Règle de mélange la plus adéquate. Le présent travail s'inscrit dans cette perspective où justement l'objectif est de montrer l'importance de ce point qui peut influencer grandement sur le calcul d'un procédé impliquant des séparations de phases à haute pression. Ceci vient du fait qu'un grand nombre d'équations d'état ont été proposées ainsi que des méthodes pour prédire ces équilibres entre phases à haute pression, ciblant en particulier les équilibres liquides - vapeur et solide - liquide, vue la grande influence de la pression sur ces deux derniers, comparativement à l'équilibre liquide-liquide. Les plus importantes sont décrites dans la section suivante.

## **2.2 Equations d'état cubiques**

Une équation d'état exprime mathématiquement la relation entre la pression, la température et le volume molaire d'un système donné, afin de décrire des propriétés thermodynamiques des fluides ainsi que la prédiction des équilibres de phases. Il existe une très grande variété d'équations d'état, dont la plupart sont applicables dans

des conditions précises et pour des composés particuliers, mais principalement elles peuvent être classées selon les trois catégories distinctes suivantes:

- Equations d'état du type du Viriel qui sont les plus simples et qui représentent des déviations assez modestes, par rapport à l'idéalité de la phase vapeur;
- Les équations d'état cubiques qui représentent raisonnablement bien le comportement des phases liquide et vapeur pour les systèmes faisant intervenir des molécules non polaires, pour des intervalles de température et de pression assez limités. Cependant elles sont assez simples à manipuler mathématiquement;
- Les équations d'état applicables pour de larges intervalles de température et de pression: elles sont du type de Lee-Kesler qui sont une version assez générale de celles du type de Benedict-Webb-Rubbin (BWR). Elles sont assez complexes à manipuler numériquement.

Aussi selon la nature des équations les classes suivantes peuvent être distinguées:

- Les équations d'état de nature empirique, qui contiennent un grand nombre de paramètres spécifiques aux constituants et aux conditions de pression et de température dans lesquelles ils sont étudiés engendrant des domaines où elles se révèlent assez précises.
- Les équations d'état théoriques, qui sont basées sur la thermodynamique statistique. Le nombre de paramètres de ces équations est assez faible et présentent un sens physique réel. Elles peuvent être utilisées dans un large intervalle de conditions mais sont moins précises que les précédentes et sont assez complexes à appliquer.
- Les équations semi-empiriques, qui combinent les caractéristiques des deux types précédents. Les plus connues sont les équations d'état cubiques. Elles s'appliquent avec précision dans le domaine des hautes pressions et températures. Par conséquent, elles ont été assez utilisées dans ce travail. Cependant les équations les plus connues et les plus souvent utilisées dérivent directement de l'équation de van der Waals (VW) (1873) [6]. Il s'agit des équations de Redlich et Kwong (RK) (1949), de Soave, (Soave, 1972) et de Peng et Robinson (PR) (1976) qui sont décrites dans la section suivante.

Une grande variété d'équations d'état dérivant de la théorie de van der Waals [6,10], sont décrites dans la littérature. Elles sont dites équations d'état cubiques du fait que la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données passe par la résolution d'une équation du troisième degré [1,2,6 à 10]. Cependant le présent travail n'a considéré que les équations les plus utilisées qui ont montré des capacités importantes dans la prédiction des données d'équilibre de phases. Il faut aussi noter que le choix d'une équation par rapport à une autre 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, comme il sera montré dans la présente étude.

L'application des équations d'état a été étendue aux cas des mélanges de composés d'où l'introduction de règles de mélanges destinées à prendre en charge la présence simultanée de composés différents dans le système. Ceci, comme mentionné, auparavant soulève le problème du choix de la combinaison équation d'état-règle de mélanges la plus adéquate. Une partie de ce travail est consacré à ce volet, pour effectivement confirmer l'importance de ce facteur de choix de combinaison et son influence sur les résultats. Similairement aux équations d'état, une multitude de règles de mélange sont également proposées dans la littérature, mais seules les plus sollicitées seront bien détaillées et encore utilisées dans le présent travail .

### 2.2.1 Forme générale

Pour un corps pur, van der Waals proposa l'équation suivante [1, 2, 6 à 12]:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{V^2} \quad (2.1)$$

les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$ , sont caractéristiques du corps pur considéré, sont constants et sont exprimés comme suit:

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (2.2a)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.2b)$$

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

Cette équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur  $i$ , la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre  $b$  (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre  $a$ .

Le terme équation d'état cubique vient du fait que le volume  $V$  est élevé aux puissances de 1, 2 et 3 dans cette équation. La majorité des équations à deux paramètres peuvent être exprimées comme suit [1, 2, 3, 10, 11, 12, 13]:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (2.3)$$

Avec  $u$  et  $w$  pouvant prendre des valeurs entières dans l'intervalle  $[-2, 0]$  comme montré dans le tableau 2.1.

Les paramètres  $a$  et  $b$  dépendent des forces d'attraction et de répulsion, respectivement, qui existent entre les molécules. Le paramètre  $b$  est connu comme le covolume, et les deux paramètres sont calculés à partir des propriétés critiques des corps purs, comme montré dans la section suivante.

Une expression équivalente à l'équation 2.3 peut être exprimée comme suit:

$$Z^3 - (1 + b' - Ub')Z^2 + (a' + \omega b'^2 - Ub' - Ub'^2)Z - a'b' - \omega b'^2 - \omega b'^3 = 0 \quad (2.4)$$

avec  $Z$  étant le facteur de compressibilité et  $a' = \frac{aP}{(RT)^2}$ ;  $b' = \frac{bP}{(RT)}$ ;

### 2.2.1a L'équation d'état de Redlich et Kwong (1949)

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van Der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien

le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van Der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ) du corps pur  $i$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante [6 - 18] :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i)} \quad (2.5)$$

$$\text{avec} \quad a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad (2.5a)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.5b)$$

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

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

### 2.2.2b La modification de Soave (1972)

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction  $a(T)$  [ 10]. Considérant l'amélioration dans le calcul de la pression des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction  $a(T)$  tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante de la fonction  $a(T)$  [6 - 18] :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2$$

(2.6)

avec  $\Omega_a \approx 0,42748$  (inchangé) et  $f_\omega = 0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2$

Le paramètre  $m$ , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique ( $\omega_i$ ) du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre ( $\omega_i$ ) aux deux premiers ( $T_{c,i}$  et  $P_{c,i}$ ) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ( $T_{c,i}$ ,  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$ ) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique [7,8].

La modification de Soave entraîna une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduisit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides, vu que cela n'était pas le but qu'il s'était fixé. Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave-Redlich-Kwong (SRK), définie par la relation 2.6, est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

### 2.2.2c L'équation d'état de Peng et Robinson (1976) [1,2,9,10, 17,18]

Bien que l'équation d'état SRK ait montré de nets progrès réalisés, elle présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides. Partant de ce fait, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état, désignée par l'abréviation PR76. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction  $a(T)$  est dépendant du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme:

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (2.7)$$

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (2.7a)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.7b)$$

$$f_{\omega} = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (2.7c)$$

avec  $\Omega_a = 0.457235529$  et  $\Omega_b = 0.0777960739$

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

### 2.2.2d L'extension de 1978 [19,20,21,22]

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression (2.7.c) concernant le calcul du paramètre  $f_{\omega}$  ou  $m$  en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre  $f_{\omega}$  en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égale au facteur acentrique du décane et de seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression (2.7.c) devient donc :

$$\text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad f_{\omega} = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (2.8.a)$$

$$\text{Si } \omega_i > 0,491 \quad f_{\omega} = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \quad (2.8.b)$$

Les expressions 2.7, 2.8 .a et 2.8.b définissent l'équation PR78. Au même titre que l'équation SRK, l'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multi composants complexes. L'équation d'état PR78 est l'équation que nous avons choisie pour réaliser ce travail de thèse. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur ( $T_c$  et  $P_c$ ) et de son facteur acentrique ( $\omega$ ).

Afin de récapituler les différentes équations d'état utilisées sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1 : les paramètres a et b pour corps pur [1 ,10]**

Equation	u	w	B	a
van der Waals (VDW)	0	0	$\frac{RT}{8p_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{28p_c}$
Redlich Kwong (RK)	1	0	$\frac{0.08644 RT_c}{p_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_c T^{1/2}}$
Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644 RT_c}{p_c}$	$\frac{0.42748 R^2T_c^2}{p_c} (1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$
Peng Robinson (PR76)	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{p_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{p_c} (1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0.37464 + 1.542274\omega - 0.2699\omega^2$
Peng Robinson (PR78)	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{p_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{p_c} (1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2}))^2$ Si $\omega_i \leq 0,491$ $f_\omega = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2$ Si $\omega_i > 0,491$ $f_\omega = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3$

### 2.3 Les règles de mélange

Pour un corps purs, les paramètres a et b des équations d'état ci-dessus , sont estimés à partir des propriétés critiques de ce corps purs (méthode de calcul de Soave (1972) et en conséquence, à T et P fixés, le seul paramètre restant est v qui est déterminé par résolution numérique de l'équation cubique. Cependant lorsque ces équations d'état sont appliquées à la prédiction d'équilibre ou de calcul de propriétés thermodynamiques de mélanges, les paramètres a et b deviennent des paramètres de mélange. Leur détermination passe donc par l'application d'une règle de mélanges adéquate, qui doit tenir compte, non seulement des caractéristiques des composés mis en jeu, mais également de la composition du mélange ainsi que des interactions qui existent entre les composés au sein de ce même mélange. L'utilisation de règles de mélanges revient à considérer que le mélange, de composition donnée, se comporte comme une substance pure hypothétique, ce qui conduit à appeler ce type de modèle "modèle à un fluide".

Il existe plusieurs différents types de règles de mélange où la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle où règle de van der Waals ou encore quadratique. Dans le cadre de cette étude, ces règles de mélange sont adoptées de par leur simplicité et précision et qu'elles peuvent être utilisées quelle que soit la densité. Pour un mélange à  $n$  constituants, ces règles s'écrivent de la façon suivante [1 ,2,7,10,11 ,12,15,16]:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

(2.9.a)

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$$

(2.9.b)

Avec  $z_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.  $k_{ij}$  et  $l_{ij}$  sont les paramètres d'interaction binaire, ils expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules  $i$  et  $j$  qui constituent le mélange. Ils doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré. Généralement,  $l_{ij}$  est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme  $b = \sum_{i=1}^c z_i b_i$ . D'autre part, notons que  $k_{ij} = k_{ji}$  et que  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ .

L'importance du paramètre d'interaction  $k_{ij}$  est aussi l'un des objectifs de ce travail. Il sera discuté dans la partie suivante ainsi que les différentes méthodes pour son estimation.

Cependant deux différentes formes de règles de mélanges ont été utilisées et testées dans ce travail et sont décrites comme suit:

### 2.3.1 Règle de mélange standard Van Der Waals [1 ,2,17,18,19]

Selon cette règle, les paramètres  $a_m$  et  $b_m$  pour le mélange sont exprimés comme suit:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.10.a)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (2.10.b)$$

avec  $a_i$ ,  $b_i$  les paramètres propres aux corps purs,  $a$ ,  $b$  les paramètres relatifs au mélange de composition  $y_i$ ,  $k_{ij}$  est un paramètre d'interaction binaire qui prend en considération les interactions qui existent entre le constituant  $i$  et le constituant  $j$  ( $k_{ij}=k_{ji}$ ).

Ces règles de mélanges, particulièrement simples, permettent d'obtenir des résultats satisfaisants lorsqu'il s'agit de prédictions de comportement de mélanges mettant en jeu des substances non-polaires. Aussi, le besoin de disposer d'outils de prédiction des équilibres à haute pression mettant en jeu des composés polaires tels que les alcools ou l'eau qui sont caractérisés par le phénomène d'auto association ayant à cause de la présence des liaisons d'hydrogène, a poussé au développement de nouvelles règles de mélange, telles que celle décrites comme suit:

### 2.3.2 Règle de mélange de Wong Sandler

Cette règle de mélange est basée sur l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz à température et pression données. Wong et Sandler [1,17,18,19,23,24] ont par ailleurs démontré que l'énergie libre d'excès de Helmholtz à pression infinie est approximativement égale à l'enthalpie libre d'excès de Gibbs à basse pression, permettant ainsi l'utilisation d'un modèle de coefficient d'activité associé à ces paramètres, pour le calcul de cette grandeur. Le paramètre supplémentaire  $k_{ij}$  doit être déterminé de telle sorte que l'enthalpie libre d'excès de Gibbs calculée à partir de l'équation d'état soit aussi proche que possible, à basse pression et pour la phase dense, de celle calculée par le modèle de coefficient d'activité intervenant dans les règles de mélange [1,11,17,25,26,27]. Les expressions des paramètres sont données comme suit:

$$a_m = \frac{RTQ_{ws}D_{ws}}{1-D_{ws}} = RTD_{ws}b_m \quad (2.11.a)$$

$$b_m = \frac{Q_{ws}}{1-D_{ws}} \quad (2.11.b)$$

avec:

$$Q_{ws} = \sum_i^n \sum_j^m y_i y_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \right)$$

(2.11.c)

$$D_{ws} = \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_i^n \frac{y_i a_{ij}}{RTb}$$

(2.11.d)

$$c = (\ln \sqrt{2} - 1) / \sqrt{2}$$

(2.11.e)

$$A_\infty^E = \sum_{i=1}^n y_i \ln \gamma_i^\infty$$

(2.11.f)

avec  $\gamma_i^\infty$  : le Coefficient d'activité à dilution infinie.

## 2.4 Modélisations des équilibres de phases thermodynamiques

Les équilibres de phases sont caractérisés par l'existence d'une interface qui ne s'oppose ni au transfert d'énergie thermique ni aux variations de volume, ni au transfert de matière. La condition d'équilibre impose donc l'égalité des températures des pressions et des enthalpies libres molaires. Cette dernière grandeur appelée aussi potentiel chimique mesure ainsi la tendance des molécules du corps constituant la phase étudiée à s'en échapper, ce qui a introduit la notion de fugacité. L'équilibre de phase résultera d'un compromis entre la tendance des molécules du corps pur à s'échapper, dans les deux sens. En d'autres termes, si un nombre des molécules passent, par exemple, de la phase vapeur vers la phase liquide, alors exactement le même nombre de molécules passent en sens inverse. Donc c'est un équilibre de nature plutôt dynamique.

Cependant la difficulté essentielle réside dans le fait que contrairement aux notions de température et de pression qui sont intuitives, la notion de fugacité ou potentiel chimique demeure assez abstraite. Par exemple pour estimer cette tendance de la matière à s'échapper d'une phase, dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, on considère la pression ou la tension de vapeur, respectivement [6].

Donc d'une façon générale, la fugacité garde les propriétés fondamentales du potentiel chimique et a l'avantage d'être homogène à une pression. Pour les corps purs sous les pressions modérées, elle est voisine de la pression en phase vapeur et de

la tension de vapeur en phase liquide. Les fugacités peuvent être exprimées de façons différentes, faisant apparaître deux types de traitements distincts désignés par :

- les traitements classiques ou modèles hétérogènes : les fugacités en phase vapeur et en phase liquide sont calculées différemment pour tenir compte de l'hétérogénéité qui existe entre ces deux phases,
- les traitements par équations d'états ou modèles homogènes : les fugacités sont calculées par une équation d'état, quelle que soit la phase considérée.

Par conséquent, il est nécessaire de présenter les différentes étapes théoriques pour la modélisation des trois types d'équilibre de phases à haute pression: vapeur-liquide, liquide- liquide, solide- liquide.

#### 2.4.1 Modélisation de l'équilibre liquide- vapeur à haute pression

Comme déjà mentionné auparavant le calcul d'un tel équilibre liquide - vapeur à haute pression passe impérativement par la tâche assez délicate du choix de l'équation d'état qui s'adapte assez bien aux conditions opératoires. Il faut noter que pour ces cas, concernant les mélanges, au moins un constituant  $i$  doit être supercritique ( $T_i > T_{ci}$  et  $P_i > P_{ci}$ ) et au moins un autre subcritique ( $T_i < T_{ci}$  et  $P_i < P_{ci}$ .) Ceci découle du fait que les pressions de vapeur de la majorité des liquides ne sont pas relativement très larges et sont comprises entre 30 et 100 Bar [1 ,2,12,28].

Cependant une procédure efficace et précise est celle qui passe par le calcul du coefficient de fugacité, pour chaque phase où l'effet de la température, la pression ou la composition sur ce coefficient est simplement donné par la relation suivante:

$$d \ln f_i = \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_{j=1}^{m-1} \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_j} \right)_{P,T,x_k} dx_j$$

$$k = 1, \dots, j-1, j+1, \dots, m-1$$

(2.12)

Les deux premiers termes à droite de l'équation 2.12 peuvent être reliés à l'enthalpie molaire partielle et au volume molaire partiel, respectivement, tandis que le troisième ne peut pas être exprimé directement en fonction d'une propriété thermodynamique mais peut être relié à l'énergie de Gibbs qui à son tour peut être décrite par une

équation d'état. Concernant l'équilibre de phases à haute pression, il est évident que le deuxième terme est le plus important parce qu'il donne l'influence de la pression sur le comportement des phases à travers l'équation suivante[1,2,10]:

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT}$$

(2.13)

Le critère d'équilibre entre phases est toujours celui de l'iso fugacité pour chaque constituant présent dans le système et qui est exprimé simplement comme suit:

$$f_i^L = f_i^V$$

(2.14)

Ou d'une manière plus explicite:

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i$$

(2.15)

avec  $\varphi_i$  les coefficients de fugacités.

Ceci introduit le coefficient  $K_i = y_i/x_i$

Utilisant des relations thermodynamiques classiques on aboutit aux expressions des coefficients de fugacités comme suit:

$$\ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_i RT}$$

(2.16.a)

et

$$\ln \varphi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_i RT}$$

(2.16.b)

Pour pouvoir utiliser les équations 2.16a & b, une équation d'état est nécessaire qui doit être applicable dans tout l'intervalle des fractions molaires x et y, aux températures et pressions du système, et pour une masse volumique allant de zéro

à  $n_T/V$ . Cette dernière condition est due au fait que les intégrales vont de l'état idéal (volume infini) à un état de liquide ou vapeur saturés. Aussi il faut s'assurer que l'équation d'état choisie est applicable à chacun des fluides purs et par extension à leur mélange.

Pour étendre l'utilisation de l'équation 2.5 (RKS) (montrée dans le tableau 2.1), suivante:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.17.a)$$

avec

$$\begin{aligned} a(T) &= a(T_c)\alpha(T) \\ a(T_c) &= 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ \alpha(T) &= \left[ 1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left( 1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (2.17.b)$$

Au cas d'un mélange à plusieurs constituants, la manière la plus simple est de supposer que l'équation pour le mélange est la même que celle d'un seul fluide mais avec des constantes caractéristiques  $b$  et  $a(T)$  dépendant de la composition et donc l'équation d'état peut s'écrire pour le mélange comme suit:

$$P = \frac{RT}{v-b_M} - \frac{a_M(T)}{v(v+b_M)} \quad (2.18)$$

avec  $a_M(T)$  et  $b_M$  des paramètres qui dépendent de la composition dans chaque phase et donc de la règle de mélange adoptée.

L'équation 2.18 est valable pour les phases liquides et vapeurs indépendamment et  $a_M(T)$  et  $b_M$  sont calculés selon la règle de mélange quadratique de van der Waals, comme suit:

- Pour la phase liquide

$$a_M(T) = x_1^2 a_{11}(T) + 2x_1 x_2 a_{12}(T) + x_2^2 a_{22}(T) \quad (2.19.a)$$

$$b_M = x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_{22}$$

(2.19.b)

- Pour la phase vapeur

$$a_M(T) = y_1^2 a_{11}(T) + 2y_1 y_2 a_{12}(T) + y_2^2 a_{22}(T)$$

(2.19.c)

$$b_M = y_1^2 b_{11} + 2y_1 y_2 b_{12} + y_2^2 b_{22}$$

(2.19.d)

Les différents paramètres a e b sont donnés comme suit:

$$a_{12}(T) = [a_{11}(T)a_{22}(T)]^{1/2}(1 - k_{12})$$

(2.20.a)

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})$$

(2.20.b)

avec  $a_{11}(T)$  et  $b_{11}$  les paramètres pour les constituants purs et  $k_{12}$  et  $c_{12}$  sont des paramètres ajustables très petit par rapport à l'unité.

Pour montrer l'applicabilité des équations 2.20a & b, l'équation d'état de van der Waal (Tableau 2.1), est à priori choisie du fait qu'elle est la plus simple et est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

(2.21)

Avec  $v$  le volume molaire du mélange et  $a$  et  $b$  des coefficients qui dépendent de la composition.

Substituant  $v$  par  $V/n_T$  ( $V$  étant le volume total du mélange et  $n_T$  le nombre total de moles dans le mélange) dans l'équation 2.21, on obtient :

$$P = \frac{n_T RT}{V - n_T b} - \frac{n_T^2 a}{V^2}$$

(2.22)

En dérivant la pression  $P$  par rapport à  $n_i$  le nombre de moles du constituant  $i$  dont on veut calculer le coefficient de fugacité, on obtient:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \left(\frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}\right)}{(V - n_T b)^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i}$$

(2.21)

En substituant dans l'équation 2.16 a et en intégrant, on obtient l'expression suivante:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \frac{V - n_T b}{V} \Bigg|_V^\infty - n_T RT \left(\frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}\right) \frac{1}{(V - n_T b)} \Bigg|_V^\infty + \left(\frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i}\right) \frac{1}{V} \Bigg|_V^\infty - RT \ln Z$$

(2.23)

Quand  $V \rightarrow \infty$ , les limites suivantes sont obtenues:

$$\ln \frac{V - n_T b}{V} \rightarrow 0, \quad \frac{1}{V - n_T b} \rightarrow 0, \quad \frac{1}{V} \rightarrow 0$$

En substituant dans l'équation 2.23, on obtient finalement:

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = RT \ln \frac{V - n_T b}{V} + n_T RT \left(\frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}\right) \frac{1}{(V - n_T b)} - \left(\frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i}\right) \frac{1}{V} - RT \ln Z$$

(2.24)

Pour pouvoir continuer plus loin dans le développement de l'équation 2.24, il faut connaître une relation entre les constantes a et b et la composition. A titre d'exemple si les règles de mélanges du type de celles montrées par les équations 2.19 et 2.20 sont utilisées, l'expression du coefficient de fugacité suivante est obtenue:

$$\ln \varphi_i = \log \frac{ZRT}{ZRT - b_m P} + \frac{b_i P}{ZRT - b_m P} - \log Z - \frac{2 \sum_i \sqrt{a(i)x(i)P} \sqrt{a(i)}}{Z(RT)^2} \quad (2.25)$$

La même procédure est suivie en choisissant les équations d'état de RKS et de Peng-Robinson pour un calcul d'équilibre liquide-vapeur, dont les expressions montrées par le tableau 2.1 sont donc incorporées dans les équations 2.16a & b pour donner les expressions du coefficient de fugacité comme suit:

- RKS

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i(Z-1)}{b} - \ln(Z - b^*) + \frac{a^*}{b^*} \left( \frac{b_i}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{Z + b^*}{Z} \quad (2.26)$$

- Peng-Robinson

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i(Z-1)}{b} - \ln(Z - b^*) + \frac{a^*}{2b^*} \left( \frac{b_i}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{(2Z + b^*(2(1 + \sqrt{2})))Z + b^*}{(2Z + 2b^*)} \quad (2.27)$$

avec pour les deux équations :

$$\begin{cases} \frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j y_j T_{cj} P_{cj}} \\ \delta_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \end{cases}$$

(2.27.a)

avec :

$$a^* = \frac{aP}{(RT)^2}$$

(2.27.b)

$$b^* = \frac{bP}{RT}$$

(2.27.c)

Par conséquent la même procédure de calcul de l'équilibre de phase liquide-vapeur peut être étendue à toute autre combinaison Equation d'état-Règle de mélange. Dans le présent travail tous les modèles décrits ci-dessus ont été testés pour une dizaine de systèmes différents constitués des mélanges binaires suivants: Ethane -Heptane, Méthane -Propane, Méthane -Pentane, CO<sub>2</sub> -Décane, Décane -Méthane, CO<sub>2</sub> -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> -Toluène, CO<sub>2</sub> -CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> -Décane, CO<sub>2</sub> -Iso Pentane. Les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre 5 où ils ont été comparés avec les valeurs expérimentales rapportées de la littérature, en calculant le pourcentage de déviation relative.

### 2.4.1c Algorithmes de calcul des équilibres liquide –vapeur à haute pression

Après avoir montré les différentes méthodes de calcul du coefficient de fugacité dans les phases liquide et vapeur dans les sections précédentes, les étapes et algorithmes de modélisation des équilibres de phases liquide –vapeur à haute pression sont montrées dans ce qui suit.

#### 2.4.1d Algorithme de calcul de flash

Ce calcul est équivalent au cas d'un seul étage théorique. On démarre dans ce cas de la composition de la phase liquide et on procède selon les étapes suivantes:

- 1-Introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la température(T),la pression (P), la fraction du liquide(x), les propriétés de chaque constituant ( $T_c, p_c, w$ )
- 2)- Supposer  $l=0$  ( $l$  : fraction liquide)
- 3)- Résolution d'équation 2.2 pour trouver  $Z^l$  et  $Z^v$  ( $Z^l$  étant la racine la plus petite)
- 4)-Calcul de la fugacité  $f^l, f^v$  utilisant les équations d'état précédentes
- 5)- Calcul de constante d'équilibre  $K^l, K^v$
- 6)- Calcul de la somme de  $(x_i - y_i)$
- 7)- Tester si la somme est égale a zéro alors arrêter le calcul avec  $x_x = z_i / (K_i + l(1 - K_i))$  et  $y_i = K_i x_i$
- 8) si non  $l = 1 - a/b$  et on retour a l'étape 3
- 9)-le calcul sera terminée une fois la convergence est atteinte.

#### 2.4.1e -Utilisant une équation d'état

- 1-introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la température(T),la pression (P), la fraction du liquide(x), les propriétés de chaque constituant ( $T_c, p_c, w$ )
- 2)-calcul des paramètres des corps purs.
- 3)-a l'aide d'une règle de mélange on estime les deux paramètres  $a_m, b_m$
- 4)- résolution d'équation 6 pour trouver  $Z^l$  et  $Z^v$
- 5)-calcul de la fugacité  $f^l, f^v$  utilisant les équations d'état précédentes
- 6)-calcul de constante d'équilibre  $K^l, K^v$
- 7)-calcul de la somme de  $(x_i - y_i)$
- 8)-si la somme égale a zéro on arrête le calcul avec et  $y_i = K_i x_i$
- 9) si non  $x = x + h$  et on retour a l'étape 3

10)-le calcul sera terminé une fois la convergence.

### 2.4.1f Systèmes dilués

Pour les équilibres de phases à haute pression, faisant intervenir des systèmes dilués, l'utilisation de la loi de Henry est nécessaire, dû au fait qu'à température constante, la solubilité d'un gaz dans un liquide est souvent proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse, d'où l'expression suivante[12,28]:

$$f_2^L = kx_2 = H_{2,1}x_2 = \gamma_2x_2f_2^0 \quad (2.28)$$

avec  $H_{2,1}$  la constante de Henry.

Cependant, puisque les systèmes considérés dans ce travail sont à haute pression, il est nécessaire d'utiliser la relation thermodynamique suivante qui donne l'influence de ce paramètre sur la fugacité en phase liquide [12,28]:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^l}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (2.29)$$

avec  $\bar{V}_i$  le volume molaire partielle du constituant i dans la phase fluide en ( $\text{Cm}^3/\text{Mol}$ ).

En général partant de la définition thermodynamique de la constante d'Henry donne[12,28]:

$$H_{i,\text{solvant}} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^l}{x_i} \quad (2.30)$$

En substituant cette condition dans 2.28, donne la relation suivante:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,\text{solvant}}}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i^\infty}{RT} \quad (2.31)$$

avec  $\bar{V}_i^\infty$  le volume molaire partielle à dilution infinie.

En intégrant l'équation différentielle ci-dessus, une forme plus générale de la loi de Henry est obtenue et est exprimée comme suit :

$$\ln\left(\frac{f_i}{x_i}\right) = \ln H_{i,\text{solvant}}^{pr} + \int_{p_r}^p \frac{\bar{V}_i^\infty}{RT} dP$$

(2.32)

avec  $H_{i,\text{solvant}}^{pr}$  la constante d'Henry à une pression de référence  $P_r$  choisie arbitrairement égale à  $p_1^s$  quand  $x_i \rightarrow 0$  (dilution infinie).

A l'équilibre liquide vapeur pour un mélange binaire, l'équation 2 devient :

$$\ln\left(\frac{f_2}{x_2}\right) = \ln H_{2,1}^{(p,1)} + \frac{\bar{V}_2^\infty (p - p_1^s)}{RT}$$

(2.33)

Donc l'équation (2.23) de celle de Krichevsky-Kasarnovski [12,28] est retrouvée et dans le cadre de ce travail elle est testée avec le système Azote –Eau, comme sera présenté dans le chapitre 5 des résultats.

#### 2.4.2 Modélisation des équilibres liquide- liquide à haute pression

Généralement, l'effet de la pression sur un équilibre liquide-liquide n'est important que si les valeurs de cette pression sont très importantes. En effet augmenter la pression appréciablement, a pour conséquence une augmentation de la surface de la région à deux phases (hétérogène), causant donc une diminution de la miscibilité.

D'après la thermodynamique, deux liquides sont miscibles en toute proportions, si  $\Delta g$ , l'énergie molaire de Gibbs du mélange à température et pression constante, satisfait les relations suivantes[28]:

$$\Delta g < 0$$

(2.34a)

et

$$(\delta^2 g / \delta x^2) > 0$$

(2.34b)

$\forall x$  compris dans l'intervalle 0 et 1.

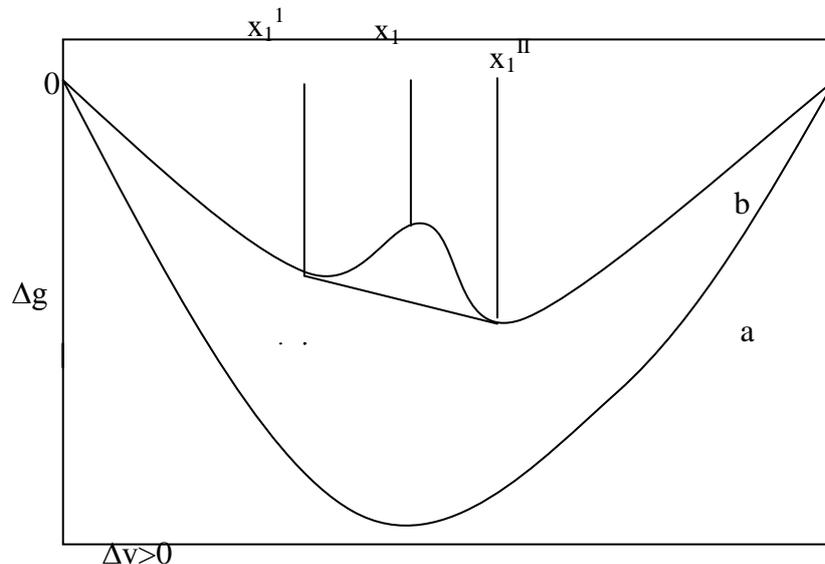
Puisque  $\Delta g$  est fonction de la pression, une variation de celle ci, dans certaines conditions, peut engendrer une immiscibilité pour un système totalement miscible, et également une telle variation peut donner une miscibilité totale à partir d'un système

partiellement miscible. Aussi l'effet de la pression sur la miscibilité est lié à la variation du volume du mélange par le biais de la relation suivante:

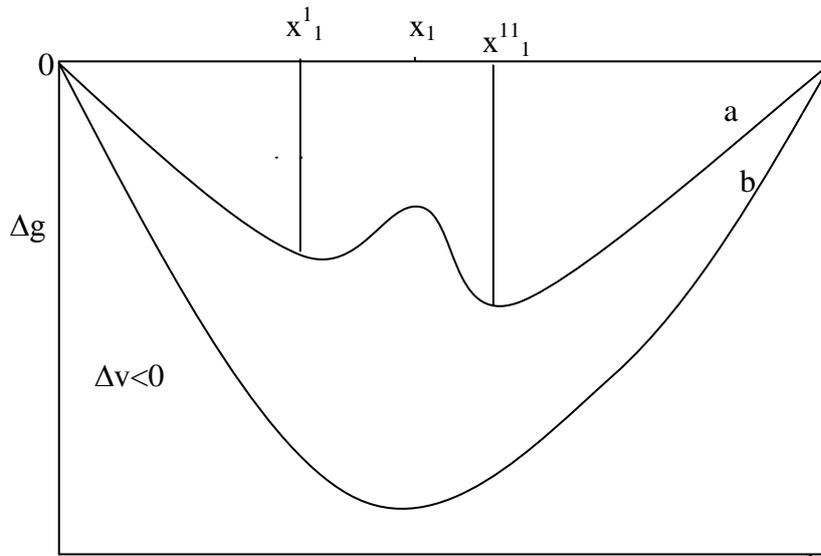
$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p}\right)_{T,x} = \Delta v \quad (2.35)$$

avec  $\Delta v$  la variation du volume du mélange à température et pression constante.

Pour mieux illustrer ces relations, on considère un système binaire initialement totalement miscible, comme représenté par la courbe a de la figure suivante. Avec  $\Delta v > 0$ , l'augmentation de la pression a, d'après la relation 2.34, pour effet l'augmentation de  $\Delta g$  qui peut dans un certain intervalle  $[x_1', x_1'']$  prendre l'allure montrée de la courbe b, toujours de la même figure. Ce changement de concavité représente la création d'une région de miscibilité partielle, ou région à deux phases. Donc pour ce cas, l'augmentation de la pression a fait passer le système de totalement miscible à partiellement miscible [28].



**Figure 2.1: Effet de la pression sur la miscibilité, a) basse pression, pas de miscibilité, b) haute pression, immiscibles pour  $x_1^I < x_1 < x_1^{II}$**



**Figure 2.2: Effet de la pression sur la miscibilité a) basse pression, immiscibilité pour  $x_1^I < x_1 < x_1^{II}$ ; b) haute pression, pas d'immiscibilité**

En raisonnant similairement au cas précédent, mais en partant cette fois-ci d'une miscibilité partielle comme montrée par la courbe a de la figure 2.1. D'après la relation 2.35 et avec  $\Delta v < 0$ , l'augmentation de la pression donne une diminution de  $\Delta g$  pouvant engendrer la courbe b de la figure 2.2, caractéristique d'une miscibilité totale. Donc on peut aisément voir qu'à partir de ces considérations thermodynamiques, les changements d'équilibres de systèmes liquides, à haute pression peuvent être interprétés.

L'équilibre liquide-liquide à haute pression est aussi basé sur le critère d'isoactivité pour chaque constituant dans chaque phase et qui est exprimé comme suit:

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II} \quad (2.36)$$

avec  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du constituant i dans chaque phase I et II.

Les différents coefficients d'activité sont obtenus à partir d'un modèle d'activité généralement basé sur une expression de l'énergie libre d'excès  $g^E$ , comme suit :

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(n_T g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}}$$

(2.37)

La résolution simultanée et itérative de toutes ces équations d'équilibre, avec la satisfaction des équations de bilan pour chaque constituant dans chaque phase, peut engendrer la courbe de miscibilité du système considéré en fonction de la pression. Cependant il faut noter que le choix d'un modèle d'activité est lui-même un problème assez complexe. Par conséquent dans ce travail, l'utilisation d'équations d'état a été privilégiée pour le calcul des équilibres liquide-liquide à haute pression. Pour cela les solubilités de l'acétate de butyle et celle de l'acide hexanoïque dans le CO<sub>2</sub> supercritique, ont été considérées, vue la disponibilité des résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. Les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre 5 parties 1 concernant les résultats du kij donné.

### 2.4.3 Modélisation des équilibres liquide -solide à haute pression

#### 2.4.3a 1 Introduction

Le calcul de l'équilibre de phase solide –liquide, à la haute pression, est important pour la modélisation et la conception des procédés qui emploient les fluides supercritiques pour extraire sélectivement les corps solides dissous. Ces fluides supercritiques ont un grand nombre d'applications, particulièrement, dans les procédés de séparation. La détermination de la solubilité du soluté dans le fluide supercritique est le paramètre clé dans le calcul ou design de tels procédés. Aussi, il est assez difficile de déterminer expérimentalement ces solubilités dans différents fluides supercritiques à des conditions opératoires assez variées. Par conséquent, il est essentiel de développer des modèles thermodynamiques qui permettent le calcul ou la prédiction de la solubilité d'un grand nombre de solutés dans des fluides supercritiques assez courants tels que le CO<sub>2</sub>. Le choix de ce fluide est justifié par le fait qu'il est non- toxique, non- inflammable, non- corrosif et ses coordonnées critiques sont relativement faciles à atteindre.

L'une des procédures les plus classique pour le calcul des équilibres de phases solide –liquide, à haute pression est celle qui passe par l'utilisation d'équations d'état avec des règles de mélange bien ajustées pour ce cas. A titre d'illustration dans ce travail, cette technique est testée avec plusieurs d'exemples,

employant surtout l'équation d'état de Peng-Robinson combinée avec les règles de mélange de van der Waals (quadratique) et celle de Wong Sandler [18,19,27-32].

### 2.4.3b Modèles utilisant l'équation d'état de Peng Robinson

- ◆ Les équations du modèle:

La solubilité du solide est modélisée par le biais d'une équation telle que celle de Peng Robinson avec la règle quadratique du mélange de van der Waals à deux 2 paramètres.

A l'équilibre, le critère d'iso fugacité s'écrit comme suit:

$$f_i^L = f_i^S$$

(2.38)

En explicitant chaque membre de l'équation 2.46, on obtient[16,19 à23]

$$P_i^s \varphi_i^s \exp\left(\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} \varphi_i^{sf} P$$

(2.39)

Le coefficient de fugacité du solide à l'état de saturation est égal à l'unité, on obtient donc:

$$P_i^s \exp\left(\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} \varphi_i^{sf} P$$

(2.40)

avec  $P_i^s$  la pression a la saturation du solide à température donnée, calculée d'après la relation d'Antoine en (Bar),  $\varphi_i^{sf}$  le coefficient de fugacité du fluide supercritique,  $V_i^s$  le volume du solide à saturation, indépendant de la pression ( $\text{Cm}^3/\text{Mol}$ ), R la constante des gaz parfaits ( $83.14 \text{ Bar Cm}^3/\text{Mol}$ ), T la température du système (K), P la pression (Bar) et  $y_i^{sf}$  la solubilité du soluté dans le fluide supercritique ( $\text{CO}_2$ )

Le coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique est exprimé comme suit:

$$\ln \varphi_i^{sf} = -\ln\left(\frac{p(v-b_m)}{RT}\right) + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right) \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{b_m RT}\right) \left(\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right)\right) \ln\left(\frac{v+b_m(1-\sqrt{2})}{v+b_m(1+\sqrt{2})}\right)$$

(2.41)

avec:

$$\frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} = 2y_i a_i + 2(1-y_i) \sqrt{a_i a_j} (1-k_{ij})$$

(2.41.a)

$$\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} = 2y_i b_i + 2(1-y_i) \frac{(b_1 + b_2)}{2} - b_m$$

(2.41.b)

### 2.4.3c l'algorithme de calcul

Les étapes de calcul de l'équilibre solide –liquide à haute pression, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson avec la règle quadratique du mélange de van der Waals à deux 2 paramètres sont comme suit:

- Calcul du coefficient de fugacité
- Introduction des données critiques  $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$ ,  $w_i$
- Introduction des données expérimentales  $p$ ,  $y_i$ .
- Calcul des paramètres liés au corps purs d'après une équation d'état de Peng Robinson;
- Calcul des paramètres au mélange utilisant une règle de mélange;
- Calcul du coefficient de fugacité de la phase supercritique;
- Calcul de  $P^{sat}$  utilisant l'équation d'Antoine avec une méthode d'optimisation à direction orthogonales;
- Estimation de  $y_{cal}$ .

### 2.4.3d Calcul des propriétés critiques

Pour certains constituants, les propriétés critiques ou autres tels que le volume molaire à saturation, la pression de saturation, etc ne sont pas disponibles et elles ont été estimées à base des méthodes de contribution de groupes comme décrit dans la section 2.4.3. Il faut noter que pour les cas où l'expression de  $P^{sat}$  en fonction de la

température n'est pas disponibles et que la valeur donnée par les méthodes de contribution de groupes n'est pas réaliste, on procède alors à un lissage des valeurs expérimentales pour déterminer les constantes telles que celles dans l'équation d'Antoine qui a été utilisée dans un grand nombre de travaux, bien que la pression est assez élevée.

L'une des méthodes assez fiable pour l'estimation des propriétés critiques a été élaborée par Joback [1,12] qui a exploité la disponibilité des données expérimentales et du développement des techniques statistiques pour la réévaluation de la méthode de Lydersen [10], en ajoutant quelques groupes fonctionnels et la détermination des valeurs des contributions de groupes. Joback a proposé les relations suivantes :

Leur calcul est basé sur la méthode de Joback [ 12], qui permet d'estimer les propriétés critiques  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ , à partir des paramètres attribuables à chacun des groupes constituant une molécule [10], comme suit :

$$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (2.42a)$$

$$P_c = (0.113 + 0.0032 n_a - \sum \Delta_p)^{-2} \quad (2.42b)$$

$$V_c = 17.5 + \sum \Delta_v \quad (2.42c)$$

avec  $T_c$  la température critique en Kelvins,  $P_c$  la pression critique en [Bar],  $V_c$  le volume critique en [ $\text{Cm}^3/\text{Mole}$ ],  $n_a$  nombre d'atome dans la molécule et  $\Delta_v, \Delta_p, \Delta_t$  sont les valeurs des contributions de groupes pour les propriétés critiques.

### - Température d'ébullition

Des valeurs estimées de la température d'ébullition peuvent être obtenues par la méthode de contribution de groupe de Joback selon la relation suivante [10] :

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (2.42d)$$

avec  $T_b$  la Température d'ébullition en Kelvins, et  $\Delta_b$  la contribution de groupe pour la température d'ébullition.

### - Volume molaire du liquide à saturation

L'estimation du volume se fait par l'équation de Rackett, qui a été modifiée par Spencer et Danner [12], comme suit:

$$V_S = \frac{RT_C}{P_C} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}]} \quad (2.43)$$

avec  $T_r$  la température réduite  $= T/T_C$  et  $Z_{RA}$  une constante unique pour chaque composé et qui peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775 \omega \quad (2.44)$$

Cinq solutés dans chaque classe ont été considérés: Phénanthrène(PH), Anthracène (AN), Hexamethylbenzène (HMB), Penta chlore Phénol (PCP) et Hydroxy Chlore Benzène (HCB),Acide Benzoïque (BA) pour les solutés organiques, pour les acides gras, ce sont l'acide laurique, myristique, palmitique, stéarique et behénique. Pour la première classe des systèmes binaires et ternaires ont été considérés formés, respectivement, d'un soluté organique et le CO<sub>2</sub> et de deux solutés organiques et le CO<sub>2</sub>. Tous les résultats sont montrés et discutés dans le chapitre 5.

## **CHAPITRE 3**

### **PREDICTION DU PARAMETRE D'INTERACTION PAR LA METHODE DE CONTRIBUTION DES GROUPES**

### 3.1 Introduction

D'après le chapitre précédent, il a pu être constaté que pour le cas des systèmes à plusieurs constituants, les règles de mélanges associées aux différentes équations d'état font intervenir un paramètre d'interaction binaire, le plus souvent dénoté  $k_{ij}$ , dont l'influence sur les résultats est généralement assez importante.

En effet une règle de mélange tend à exprimer un paramètre de mélange  $Q_m$  à partir des compositions et des paramètres des constituants purs dans le mélange selon l'expression suivante[35,36,37,38]:

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (3.1)$$

avec  $y_i$  et  $y_j$  les fractions molaires du constituant  $i$  dans les phases liquide et vapeur,  $Q_{ij}$  la propriété obtenue en considérant le mélange comme pseudo pur et est obtenue à partir d'une règle de combinaison de  $Q_{ii}$  et  $Q_{jj}$  qui sont les propriétés des corps purs  $i$  et  $j$ , respectivement. Les règles de combinaison les plus simples expriment  $Q_{ij}$  comme étant la moyenne arithmétique ou géométrique de  $Q_{ii}$  et  $Q_{jj}$ , comme adopté par van der Waals originalement. Cependant afin d'améliorer la précision de la règle de mélange adoptée, un paramètre d'interaction binaire dépendant de la température a été introduit et peut être considéré comme étant un facteur correctif dû aux interactions entre différentes espèces dans le mélange. Il est souvent mais pas toujours supposé être indépendant de la température, la pression et la composition du système et l'idéal serait que sa valeur soit proche de l'unité mais en réalité c'est loin d'être le cas et des valeurs assez petites sont même obtenues, d'où les différentes expressions suivantes pour les règles de combinaisons[39-45]:

$$Q_{ij} = \frac{k_{ij}(Q_{ii}+Q_{jj})}{2} \quad (3.2a)$$

$$Q_{ij} = \frac{(1-k_{ij})(Q_{ii}+Q_{jj})}{2} \quad (3.2b)$$

$$Q_{ij} = k_{ij}(Q_{ii}Q_{jj})^{1/2}$$

(3.2c)

$$Q_{ij} = (1 - k_{ij})(Q_{ii}Q_{jj})^{1/2}$$

(3.2d)

D'une manière générale la moyenne arithmétique est adoptée pour les paramètres de taille et la moyenne géométrique pour les paramètres d'énergie.

Généralement, les valeurs de  $k_{ij}$  sont déterminées à partir des données d'équilibre liquide-vapeur, quoique des travaux se basant sur des approches de régression multi variable ont été proposés dans la littérature [19-22]. Le présent travail présente plutôt une approche basée sur le concept de contributions de groupes afin d'estimer ce paramètre d'interaction assez important  $k_{ij}$ , comme sera décrit dans la section suivante.

### **3.2 Estimation du paramètre d'interaction par la méthode de contribution de groupes**

En effet la valeur de ce paramètre d'interaction  $k_{ij}(T)$  qui caractérise les interactions entre les molécules  $i$  et  $j$ , n'est pas toujours disponible et aussi son choix n'est pas facile même pour les systèmes les plus simples. Ceci peut être un facteur limitant pour l'utilisation d'équations d'état, ce qui justifie le but de ce travail. Les aspects théoriques de la méthode de contribution de groupe proposée dans la littérature pour le calcul du paramètre d'interaction  $k_{ij}(T)$  utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson non pas dans sa forme initiale mais dans sa version de 1978 (PR78) pour donner une équation d'état purement prédictive (PPR78) sont présentés en premier [19- 22]. Ensuite l'initiative est prise dans la présente étude pour considérer d'autres systèmes afin de faire intervenir d'autres groupes élémentaires et ainsi élargir la matrice de paramètres d'interaction et aussi étendre ce concept de contribution de groupes à d'autres équations d'état telles que celle de Redlich-Kwong (RK) et Soave-Redlich-Kwong (SRK), pour aboutir à des équations de nature prédictive qu'on notera PRK et PSRK, respectivement.

### 3.2.1 Aspects théoriques

Actuellement tout calcul de procédés nécessite des modèles devant être capables de prédire les données d'équilibre sans avoir recours aux mesures expérimentales que ce soit pour les cas de basses ou hautes pressions. Pour cela des équations d'état couplées à des règles de mélanges, principalement basées sur celle de van der Waals où un paramètre d'interaction  $k_{ij}$  a été introduit, ont connu un certain développement. Cependant la connaissance de ce paramètre n'est pas toujours possible d'où la nécessité de développement d'autres équations. L'approche la plus importante a été basée sur un couplage d'une équation d'état et d'un modèle donnant l'enthalpie libre d'excès  $g^E$  et consistant en l'incorporation de ce dernier dans l'expression d'une règle de mélange, précisément dans le terme attractif des équations d'état cubiques [19,22,35,36]. En d'autres termes pour un équilibre liquide-vapeur, ceci revient à lier un modèle de coefficient d'activité dans la phase liquide à son homologue issue d'une équation d'état dans la phase vapeur. Une grande variété de combinaisons équations d'état-modèles de  $g^E$  sont décrites en détail et discutées extensivement dans la littérature [24 - 27]. Cependant dans la présente étude l'intérêt est surtout porté vers l'approche proposée par Pénélox et Coll. [19,20,21,22, 35,36] qui semble être la plus simple et celle qui a eu le mérite d'introduire pour la première fois une expression pour le paramètre d'interaction  $k_{ij}(T)$ .

En effet Pénélox et coll., au lieu d'adopter un modèle d'activité pour le terme  $g^E$ , basé sur un concept de contribution de groupes comme UNIFAC, ils ont plutôt utilisé le modèle plus simple de Van Laar pour aboutir, pour un mélange de  $n$  constituants à une température  $T$ , à l'expression suivante:

$$g^E = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_i b_j E_{ij}(T)}{\sum_{i=1}^n x_i b_i} \quad (3.1)$$

avec  $x_i$  la fraction molaire,  $b_i$  le covolume et  $E_{ij}(T)$  le paramètre d'interaction avec  $E_{ij} = E_{ji}$  et  $E_{ii} = 0$ .

Le résultat le plus important de ce modèle est le fait d'utiliser une combinaison d'une équation d'état cubique avec un mode de  $g^E$  type Van Laar, ce qui est parfaitement équivalent à l'utilisation des règles de mélanges classiques faisant intervenir un paramètre d'interaction  $k_{ij}$  dépendant de la température.

### 3.2.2 Expression de $k_{ij}$ , par la méthode de contribution de groupes

Afin de développer une méthode de contribution de groupes pour le calcul de  $k_{ij}$ , pour rendre leur modèle purement prédictif, Pénéloux et Coll. [46,47] ont exprimé  $E_{ij}(T)$  de l'équation 3.1 en termes de contribution de groupes tout en établissant une relation entre  $E_{ij}(T)$  et  $k_{ij}$ , qui implique des propriétés des corps purs  $i$  et  $j$  et certaines caractéristiques de l'équation d'état considérée. L'autre point fort de cette approche est le fait que  $k_{ij}$  entre deux constituants  $i$  et  $j$  est seulement fonction de la température  $T$ , de leurs températures et pressions critiques et de leurs facteurs acentriques, similairement à l'équation d'état cubique considérée.

Analytiquement la combinaison de différentes équations développées dans des travaux antérieurs de Pénéloux et Coll. [19,20,21,22,46,47], a permis d'obtenir pour  $k_{ij}(T)$  l'expression suivante :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left( \frac{298,15}{T} \right) \left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right) - \left( \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i(T)a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (3.2)$$

avec  $T$  la température,  $a_i$  et  $b_i$  des paramètres à calculer selon l'équation d'état considérée,  $N_g$  le nombre des différents groupes impliqués,  $\alpha_{ik}$  la fraction de molécules  $i$  occupée par le groupe  $k$  (nombre de groupes  $k$  dans la molécule  $i$  divisé par le nombre total de groupes de la molécule  $i$ ),  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  des paramètres constants avec  $A_{kl} = A_{lk}$  and  $B_{kl} = B_{lk}$  ( $k$  et  $l$  étant deux groupes différents et  $A_{kk} = B_{kk} = 0$ ).

Donc en plus des propriétés critiques et des facteurs acentriques qui sont nécessaires pour calculer les paramètres  $a_i$  et  $b_i$ , il faut aussi connaître la décomposition de chaque molécule en groupes élémentaires pour avoir les  $\alpha_{ik}$  et donc le  $k_{ij}$

### 3.3 Les équations d'état utilisées

Dans la présente étude l'approche de contribution de groupes pour le calcul du  $k_{ij}(T)$  est testée avec trois équations d'état: Peng-Robinson (1978) (PR78), Redlich-Kwong (RK) et Soave-Redlich-Kwong (SRK). Le choix de la version de la première, PR78, est justifié par le fait qu'elle a déjà été testée par Pénéloux et Coll. pour certains systèmes, quand ils ont introduit le concept de contribution de groupes pour le calcul de  $k_{ij}(T)$ . Pour cela d'autres différents systèmes ont aussi été choisis pour introduire de nouveaux groupes élémentaires. Les expressions de ces trois équations sont données dans le chapitre précédent et il serait peut être utile de les rappeler brièvement dans le tableau suivant:

**Tableau 3.1: Les equations d'état**

Forme générale :

Equation d'état	u	w	b	a
PPR76	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} (1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0.37464 + 1.542274\omega - 0.2699\omega^2$
PPR78			$\Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$ $\Omega_b = 0,0777960739$	$\Omega_a \frac{R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2$ $\Omega_a = 0.457235529$ Si $\omega_i \leq 0,491$ $f_\omega = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2$ Si $\omega_i > 0,491$ $f_\omega = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3$
Redlich Kwong (RK)	1	0	$\Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$ $\Omega_b \approx 0,08664$	$\Omega_a \frac{R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}}$ $\Omega_a \approx 0,42748$ $T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$

$$\text{Soave (RKS)} \quad 1 \quad 0 \quad \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c(1+f_\omega(1-T_r^{1/2}))^2}$$

$$\Omega_b \approx 0,08664 \quad f_\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$\text{Règle de mélange : } a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_{i=1}^C y_i b_i$$

### 3.4 Décomposition des molécules en groupes élémentaires

Le choix de l'équation d'état et des règles de mélange utilisées ayant été fait et l'expression du coefficient d'interaction binaire en fonction de la décomposition en groupes des molécules ayant été établie, il reste désormais à examiner le problème de la définition des groupes élémentaires du modèle.

En effet lors de la mise en œuvre de la méthode de contribution de groupes considérée, la difficulté principale réside dans la réalisation du découpage des molécules en groupes élémentaires du fait qu'il n'y a pas de règle générale jusqu'à présent. Cependant deux choses assez importantes sont de plus en plus utilisées dans la décomposition d'une molécule en groupes élémentaires: c'est la nature du groupe lui-même, sa position dans la molécule (les groupes voisins, les effets de proximité, etc.) et le caractère de cette même molécule mère (linéaire, ramifiée, aromatique, etc.).

#### 3.4.1 Groupes élémentaires proposés dans la littérature

Dans la littérature, les six premiers groupes élémentaires introduits dans les modèles destinés au calcul du paramètre d'interaction  $k_{ij}$  sont issus des alcanes (linéaires et ramifiés) et sont: 1 = CH<sub>3</sub>, 2 = CH<sub>2</sub>, 3 = CH, 4 = C, 5 = CH<sub>4</sub> (méthane), 6 = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (éthane). Il est clair que les deux premiers termes de la série des alcanes constituent chacun un groupe élémentaire [19- 22].

Afin d'introduire d'autres groupes, des hydrocarbures aromatiques ont été considérés et ont permis l'introduction de trois nouveaux groupes qui sont: 7 = CH<sub>aro</sub>,

8 = C<sub>aro</sub> et 9 = C<sub>polyaro</sub>. Ce dernier est rencontré dans les molécules poly-aromatiques telles que celles de naphthalène ou le phénanthrène [19- 22].

Ensuite des hydrocarbures cycliques saturés ont été considérés, permettant d'impliquer deux autres groupes qui sont: 10 = CH<sub>2,cyclic</sub> et 11 = CH<sub>cyclic</sub> ou C<sub>cyclic</sub> [19- 22].

Finalement des applications faisant intervenir le dioxyde de carbone supercritique, telles que l'extraction des huiles essentielles, ont encouragé l'introduction CO<sub>2</sub> comme douzième groupe [19- 22].

Le tableau 3.1 récapitule donc la liste de tous les groupes élémentaires utilisés dans la littérature et qui sont comme suit:

**Tableau 3.1 Groupes élémentaires [19- 22].**

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

### 3.4.2 Nouveaux systèmes et introduction de nouveaux groupes élémentaires

#### 3.4.2.1 pour les systèmes de l'équilibre liquide-vapeur

Dans ce travail de nouveaux systèmes ont été introduits pour impliquer d'autres groupes élémentaires. Le tableau 3.2 ci-dessous montre ces systèmes ainsi que la décomposition proposée qui, d'une manière générale doit être la plus simple possible. Par exemple pour les systèmes ETHANE (2CH<sub>3</sub>) – ETHYL ETHER (2CH<sub>3</sub>+1O), et CO(1C+1O)-ETHANE), les groupes impliqués sont CH<sub>3</sub>, C, O.

**Tableau 3.2: Nouveaux groupes élémentaires**

Constituant	Décomposition des groupes élémentaire
ETHANE(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> (2 CH <sub>3</sub> )

ACETATE DE METHYL(CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	$CH_3 - C - O - O - CH_3$ (2 CH <sub>3</sub> +1C+2O)
ETHYL ETHER(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	$CH_3 - O - CH_3$ (2 CH <sub>3</sub> +1O)
N <sub>2</sub>	$N - N$ (2N)
PROPANE(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	$CH_3 - CH_2 - CH_3$ (2CH <sub>3</sub> +1CH <sub>2</sub> )
ISO PENTANE	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH_2} - CH_3$ (3CH <sub>3</sub> +1CH <sub>2</sub> )
CO	1C+1O
ACETONE	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c}    \\ O \end{array}}{C} - CH_3$ 2CH <sub>3</sub> +2O+1C
CH <sub>4</sub>	1 CH <sub>4</sub>
COS	1C+1O+1S
H <sub>2</sub> S	2H+1S
H <sub>2</sub> O	2H+1O

Les paramètres d'interaction pour le calcul de  $k_{ij}$  concernant les nouveaux groupes mentionnés dans le tableau ci-dessus ont été calculés à base des données d'équilibre des systèmes suivants:

**Tableau 3.3 : systèmes binaires considérés**

Système
ETHANE-ACETATE DE METHYL
ETHANE – ETHYL ETHER
N <sub>2</sub> -ETHANE
N <sub>2</sub> -PROPANE
N <sub>2</sub> -ISO PENTANE
CO-ETHANE

ETHANE-ACETONE
CH <sub>4</sub> -COS
N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>
N <sub>2</sub> -CO
COS-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S
H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O

### 3.4.2.2 pour les systèmes de l'équilibre solide- liquide

**Tableau 3.4 : les nouveaux groupes :**

COCONSTITUANT	LES GROUPES
BA(Acide Benzoïque)	C+O+OH+C <sub>ar</sub> , C <sub>ar</sub> H
PCP-(Penta Chloro PHenol)	C <sub>ar</sub> , Cl, OH
HCB- (Hexa Chloro Benzène)	Cl, C <sub>ar</sub>
AN(Anthracène)	CH <sub>3</sub> , C <sub>ar</sub>
PH(Phénanthrène)	C <sub>ar</sub> , C <sub>ar</sub> H
HMB(Hexa Méthyle Benzène)	CH <sub>3</sub> , C <sub>ar</sub>
CO <sub>2</sub>	C, O

**Tableau 3.5 : systèmes binaires considérés**

Système
AN-CO <sub>2</sub>
PH -CO <sub>2</sub>
PCP -CO <sub>2</sub>
HMB -CO <sub>2</sub>
HCB-CO <sub>2</sub>
HCB-CO <sub>2</sub>

## 3.5 Détermination du paramètre d'interaction

### 3.5.1 Les fonctions objectives

#### 3.5.1.1 Pour l'équilibre liquide-vapeur

Généralement le calcul de tout équilibre de phases, liquide-vapeur, liquide-liquide ou liquide-solide est basé sur la satisfaction du critère d'isofugacité.

Pour un équilibre liquide-vapeur, il est exprimé comme suit :

$$f_i^L = f_i^V \Leftrightarrow \varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i \quad (3.3)$$

Avec  $x_i$  et  $y_i$  les fractions molaires et  $\varphi_i^L$  et  $\varphi_i^V$  les coefficients de fugacités du constituant  $i$  dans chaque phase L et V, respectivement, les expressions de  $\varphi_i^L$  et  $\varphi_i^V$  sont mentionnées dans le précédent chapitre dans la section 2.4.1.

En notant que  $\varphi_i = f(z, a_m(k_{ij}), b_m)$ , il faut donc d'abord résoudre l'équation cubique suivante :

$$Z^3 - (1 + b' - Ub')Z^2 + (a' + \omega b'^2 - Ub' - Ub'^2)Z - a'b' - \omega b'^2 - \omega b'^3 \quad (3.4)$$

$$a' = \frac{a_m P}{(RT)^2}, b' = \frac{b_m P}{(RT)} \quad (3.4.a, 3.4.b)$$

Cependant le facteur de compressibilité  $z$  dépend de  $a_m(k_{ij})$  selon les règles de mélange suivantes:

$$a_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.5.a)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (3.5.b)$$

A cette étape, le paramètre d'interaction  $k_{ij}$  est estimé à partir de la méthode de contribution de groupes, exprimée par le biais de l'équation 3.2 ci-dessus, qui nécessite la connaissance des paramètres d'interaction de groupes  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  dont les valeurs sont obtenues en utilisant une méthode d'optimisation telle que l'algorithme génétique qui sera décrite dans le chapitre suivant. Cependant afin de démarrer le processus de calcul de  $k_{ij}$ , des valeurs initiales doivent être choisies pour  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ , puis corrigées selon les étapes de cet algorithme.

$$\begin{aligned}
y_{icalc} &= \frac{\varphi_{il}}{\varphi_{iv}} x_i = x_i \exp\left(\left(\frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_j x_i T_{ci} P_{cj}} (z_l(kij) - 1) - \ln(Z_l(kij)) - \frac{\sum_{i=1}^n x_i b_i P}{(RT)}\right) + \right. \\
&\quad \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) P}{(RT)^2} \\
&\quad \left. \left( \frac{b_i}{\sum_{i=1}^n x_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right) \sqrt{u^3 - 4w} \right) \\
&\quad \ln \frac{2Z_l + \left(\sum_{i=1}^n x_i b_i p / RT\right)(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z_l + \left(\sum_{i=1}^n x_i b_i p / RT\right)(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \Bigg) \Bigg) / \exp\left(\left(\frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_j y_i T_{ci} P_{cj}} (z_v(kij) - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \ln(Z_v(kij)) - \frac{\sum_{i=1}^n y_i b_i P}{(RT)} + \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) P}{(RT)^2} \right) \right. \\
&\quad \left. \left. \frac{\sum_{i=1}^n y_i b_i P}{(RT)} \sqrt{u^3 - 4w} \right) \right) \\
&\quad \left( \frac{b_i}{\sum_{i=1}^n y_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j y_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right) \\
&\quad \ln \frac{2Z_v + \left(\sum_{i=1}^n y_i b_i p / RT\right)(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z_v + \left(\sum_{i=1}^n y_i b_i p / RT\right)(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \Bigg) \Bigg)
\end{aligned}$$

(3.6)

La fonction objective est donc exprimée comme suit:

$$\begin{aligned}
f &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{\text{abs}(y_i - y_{i\text{calc}})}{y_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{1}{y_i} \text{abs}(y_i - x_i \exp(\frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_j x_j T_{ci} P_{cj}} (z_l(kij) - 1) - \ln(Z_l(kij) - \frac{\sum_{i=1}^n x_i b_i P}{(RT)})) + \\
&\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) P}{(RT)^2} \left( \frac{b_i}{\sum_{i=1}^n x_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right) \\
&\frac{\sum_{i=1}^n x_i b_i P}{(RT) \sqrt{u^3 - 4w}} \\
&\ln \frac{2Z_l + (\sum_{i=1}^n x_i b_i p / RT)(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z_l + (\sum_{i=1}^n x_i b_i p / RT)(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \exp(\frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum_j y_j T_{ci} P_{cj}} (z_v(kij) - 1) \\
& - \ln(Z_v(kij) - \frac{\sum_{i=1}^n y_i b_i P}{(RT)}) + \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) P}{(RT)^2} \\
&\frac{\sum_{i=1}^n y_i b_i P}{(RT) \sqrt{u^3 - 4w}} \\
&\left( \frac{b_i}{\sum_{i=1}^n y_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j y_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right) \\
&\frac{2Z_v + (\sum_{i=1}^n y_i b_i p / RT)(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z_v + (\sum_{i=1}^n y_i b_i p / RT)(u - \sqrt{u^2 - 4w})}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Avec N nombre de points expérimentaux.

### 3.5.1.2 Pour l'équilibre solide- liquide

On a vu précédemment dans la section 2.4.2 que, la condition d'équilibre d'équilibre solide-liquide est exprimée comme suit:

$$f_i^L = f_i^S \Rightarrow P_i^s \exp\left(\int_{P^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} \phi_i^{sf} P \tag{3.8}$$

Comme mentionné auparavant, les coefficients de fugacité dans chaque phase sont calculés selon l'expression suivante (Equations 2.24) :

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i(Z-1)}{b_m} - \ln(Z-b^*) + \frac{a^*}{b^* \sqrt{u^3 - 4w}} \left( \frac{b_i}{b_m} - \delta_i \right) \ln \frac{2Z + b^*(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + b^*(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \quad (3.9)$$

avec :

$$\begin{cases} \frac{b_i}{b_m} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j y_j T_{cj} P_{cj}} \\ \delta_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a_m} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \end{cases} \quad (3.9.a)$$

Et la solubilité du soluté i dans le fluide à l'état supercritique est donnée comme suit :

$$y_{i,calc}^{SF} = \frac{P_i^s}{P \varphi_i^{sf}} \exp\left(\int_{P^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = \frac{P_i^s}{P \varphi_i^{sf}} \exp\left(\frac{V_i^s}{RT} (P - P^s)\right) \quad (3.10)$$

$\varphi_i^{sf}$  est donné par la même relation que l'équilibre liquide-vapeur. Après substitution dans les relations précédentes, la solubilité en phase supercritique est exprimée comme suit:

$$\begin{aligned} y_i^{SF} &= \frac{P_i^s}{P Q_i^{sf}} \exp\left(\frac{V_i^s}{RT} (P - P^s)\right) \Rightarrow y_i^{SF} = \left(\frac{P_i^s}{P} \exp\left(\frac{V_i^s}{RT} (P - P^s)\right)\right) / \\ &\exp\left(\left(\frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j x_j T_{cj} P_{cj}} (z(k_{ij}) - 1) - \ln(Z(k_{ij})) - \frac{\sum_{i=1}^c y_i b_i P}{(RT)}\right) + \right. \\ &\left. \frac{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) P}{(RT)^2} \left(\frac{b_i}{\sum_{i=1}^c x_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j y_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij})\right) \right. \\ &\left. \ln \frac{2Z + \left(\sum_{i=1}^c y_i b_i P / RT\right) (u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + \left(\sum_{i=1}^c y_i b_i P / RT\right) (u - \sqrt{u^2 - 4w})}\right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Finalement la fonction objective est exprimée comme suit:

$$\begin{aligned}
f &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{abs(y_i - y_i^{SF})}{y_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{1}{y_i} (y_i - \exp((\frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j x_i T_{ci} P_{cj}} (z(kij) - 1) - \ln(z(kij) - \frac{\sum_{i=1}^c y_i b_i P}{(RT)})) + \\
&\frac{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - kij) P}{(RT)^2} (\frac{b_i}{\sum_{i=1}^c x_i b_i} - \frac{2a_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij})} \sum_j y_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij})) \\
&\frac{\sum_{i=1}^c x_i b_i P}{(RT) \sqrt{u^3 - 4w}} \\
&\ln \frac{2Z + (\sum_{i=1}^c y_i b_i p / RT)(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + (\sum_{i=1}^c y_i b_i p / RT)(u - \sqrt{u^2 - 4w})}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Tous les paramètres incluant la fonction objective pour les deux équilibres sont mentionnées dans la nomenclature et dans le chapitre 2(exemple :

$a_i, b_i, u, w$  qui sont des paramètres liés aux équations d'état et qui sont déjà mentionnées.....etc).

### 3.5.2 L'algorithme de calcul

Les étapes de calcul de ce paramètre sont récapitulées ci-dessous, comme suit:

1. Décomposition des deux molécules en groupes élémentaires et calcul des valeurs des fractions des molécules occupées par les groupements fonctionnels qui constituent les composés purs  $\alpha(i)$ , une fois les expressions établies;
2. Introduire les paramètres des corps purs tels que : les pressions critiques  $P_c(i)$ , les températures critiques  $T_c(i)$  et les facteurs acentriques  $\omega(i)$  des deux constituants; les fractions molaires expérimentales.
3. Détermination des paramètres  $a(i)$  et  $b(i)$  ,à partir de la section 2 du chapitre précédent, fixant la température du mélange;
4. Ecriture de la fonction objective en fonction de tous les paramètres et où  $k_{ij}$  est inséré explicitement;
5. Minimisation de la fonction objective par le biais de l'algorithme génétique.
6. Calcul de  $k_{ij}$  en remplaçant les valeurs optimales des paramètres d'interaction  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  obtenues dans l'équation 3.2;

7. Calcul des fractions molaires du constituant  $i$  dans la deuxième phase (celles de la première phase sont fixées), ainsi que les déviations par rapport aux valeurs expérimentales.

### 3.6 Conclusion

Il faut aussi noter que cette méthode de contribution de groupes pour le calcul du paramètre d'interaction  $k_{ij}$  bien qu'ancienne n'a pas connu un développement important. Ceci peut être expliqué par la non disponibilité de données d'équilibres expérimentales pour la grande variété de systèmes existants, afin de calculer les paramètres d'interaction nécessaires à cette méthode .

Par conséquent ceci a encouragé cette étude où l'originalité réside surtout dans l'objectif de développer cette approche en impliquant d'abord des systèmes autres que ceux considérés dans la littérature afin d'élargir la matrice des paramètres d'interaction en avec de nouveaux groupes élémentaires et puis étendre cette approche à d'autres équations d'état comme celles de Redlich-Kwong et Soave-Redlich-Kwong ' où le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  intervient aussi dans les règles de mélange classiques associées pour la représentation des ELV des mélanges à la température considérée, d'où le caractère purement prédictif qui leur est conféré.

L'autre avantage non négligeable est le fait que pour calculer le coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$ , à une température donnée entre deux constituants  $i$  et  $j$  d'un mélange, il suffit de connaître la température  $T$  du mélange, les températures critiques des deux corps purs les pressions critiques, les facteurs acentriques des deux constituants ainsi que les décompositions en groupes élémentaires des différentes espèces moléculaires présentes.

## **Chapitre 4**

# **OPTIMISATION PAR L'ALGORITHME GENETIQUE**

## Chapitre 4

# OPTIMISATION PAR L'ALGORITHME GENETIQUE

Le coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$  intervenant dans les règles de mélange est calculé par une méthode de contributions de groupes dont l'expression littérale est donnée par l'équation 3.2 du chapitre 3 et dont l'utilisation dépend de la disponibilité de deux paramètres ( $A_{kl}$  et  $B_{kl}$ ).

Cependant la détermination de ces deux paramètres n'est pas facile et nécessite des méthodes d'optimisation assez robustes capables de mener vers des solutions assez précises. Par conséquent dans le cadre de cette thèse, une méthode d'optimisation basée sur l'algorithme génétique est utilisée de par la capacité de ce dernier à converger vers l'optimum même dans le cas des problèmes assez complexes et de par aussi sa simplicité et facilité à être inséré dans un code de calcul en langage Fortran. A priori les étapes principales de l'algorithme génétique sont définies à travers l'algorithme de calcul et montrées dans un organigramme inséré en annexe.

### 4.1 Algorithme génétique

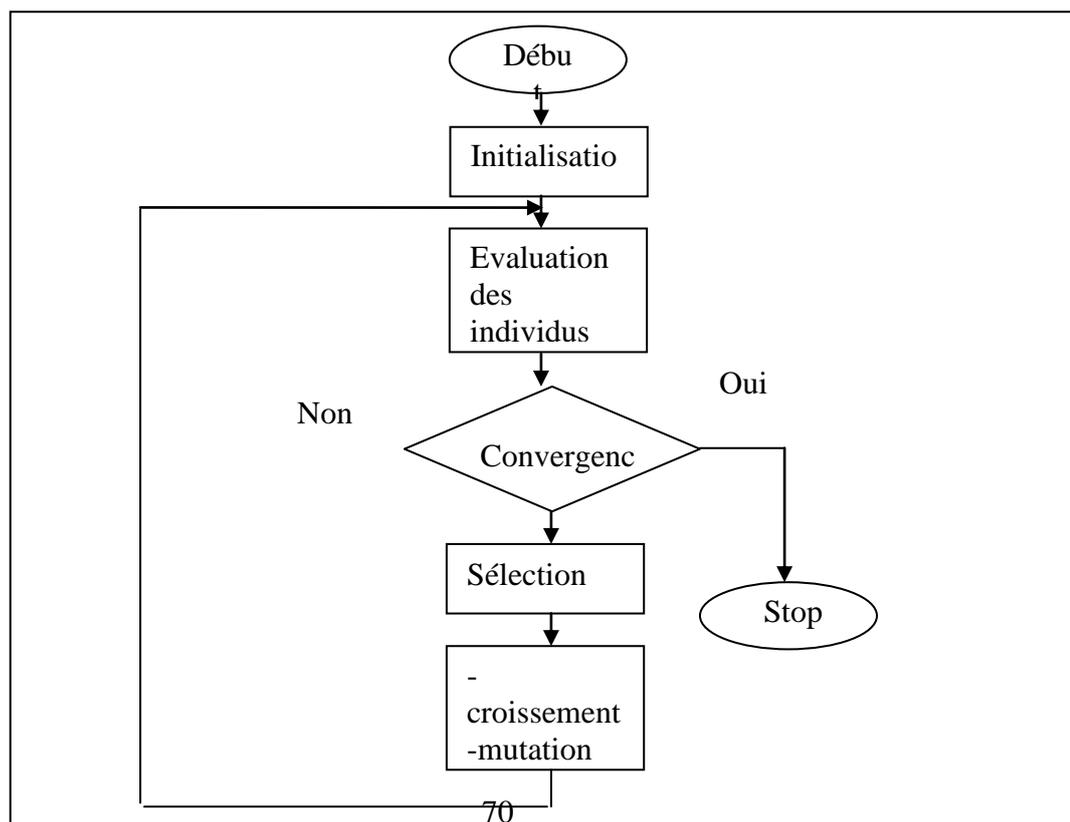
Les algorithmes génétiques fournissent des solutions aux problèmes n'ayant pas de solutions calculables en un temps raisonnable de façon analytique ou algorithmique. Selon cette méthode, des milliers de solutions (génotypes) plus ou moins bonnes sont créés au hasard puis sont soumises à un procédé d'évaluation de la pertinence de la solution mimant l'évolution des espèces où les plus adéquates et optimales par rapport au problème survivent davantage que celles qui le sont moins,

d'où une évolution de la population par générations successives en croisant les meilleures solutions entre elles et en les faisant muter, en relançant ce procédé un certain nombre de fois dans le but de tendre vers la solution optimale [48,49,50].

#### 4.1.1 Fonctionnement des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques adoptent le principe de l'évolution darwinienne des populations biologiques où une population de taille bien définie où chaque individu est codé en une chaîne de caractères (chromosomes), est initialisée aléatoirement au début de l'algorithme. La population évolue au cours des générations en appliquant à chaque génération un processus analogue au processus de sélection naturelle. Les individus les plus adaptés vont vers la reproduction tandis que les moins adaptés disparaissent avant. Les opérateurs génétiques de croisement et de mutation sont appliqués ensuite à la population sélectionnée.

Lors de l'opération de croisement, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes pour donner de nouveaux chromosomes. Ce croisement peut être simple ou multiple. Le taux maximal d'individus qui peuvent se croiser est contrôlé par une probabilité de croisement. En règle générale, la proportion d'apparition est fixée à 0.8 dans un algorithme génétique classique [48].



## Figure 4.1 Organigramme d'un algorithme génétique

De façon aléatoire, un gène peut, au sein d'un chromosome, être substitué à un autre. C'est ce qu'il est convenu d'appeler le processus de mutation. De la même manière que pour le croisement, un paramètre (probabilité) qui contrôle le taux de mutation, est aussi défini.

Les opérateurs génétiques, dont la tâche est l'exploration du domaine de conception dans le but de la recherche de l'optimum global, génèrent une nouvelle population plus performante que la population de la génération précédente. Cette exploration se termine en vérifiant un test de convergence dont la nature sera précisée ultérieurement. L'architecture classique synthétisant les grandes étapes mises en Œuvre dans un algorithme génétique est présentée sur l'organigramme de la figure 4.1, ci-dessus.

### 4.1.2 Principe d'un algorithme génétique [51,52]

Les algorithmes génétiques se sont inspirés des mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Ils utilisent les principes de la survie des individus les mieux adaptés. C'est Holland [54] qui a posé les fondements théoriques des algorithmes génétiques, passant du paradigme Darwinien de l'évolution naturelle à celui de l'évolution artificielle. Une nouvelle étape est franchie lorsque les travaux de Goldberg [53-58], vers le milieu des années quatre-vingt, donnent aux algorithmes génétiques la possibilité d'être à la base de méthodes d'optimisation viables, efficaces et non spécifiques.

Une fonction de performance (fitness) est, à priori, définie et est reliée à la fonction objective donnée et sujette à une optimisation dans un espace de recherche. Les algorithmes génétiques maximisent souvent cette a fonction performance afin de s'adapter au principe Darwinien. Les étapes principales d'un algorithme génétique sont les suivantes :

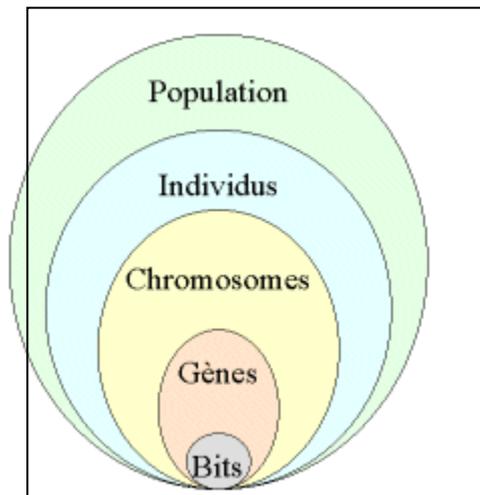
- La première étape d'optimisation par algorithme génétique consiste à initialiser une population avec une méthode complètement aléatoire. La population se compose d'un ensemble d'individus (points dans l'espace de

recherche), solutions possible du problème. Un individu, appelé généralement 'chromosome', est constitué de gènes en chaîne de bits codés souvent en binaire '0-1'. A chaque individu, est attribuée une fonction de performance évaluant le mérite de cet individu en tant que solution possible du problème. La population évolue en une succession de générations en respectant le principe que les individus les plus adaptés (en termes de valeurs de la fonction performance) survivent et se reproduisent.

- La deuxième étape est la reproduction, dont la phase la plus importante est la sélection. Les opérateurs de sélection s'appliquent sur une population pour créer une population intermédiaire.
- Dans le but d'explorer le domaine de recherche, les opérateurs de croisement et de mutation s'appliquent ensuite sur la population intermédiaire pour créer une nouvelle population. Le croisement est un opérateur de reproduction qui donne naissance à deux nouveaux individus en échangeant des parties de deux individus qualifiés de parents. L'opérateur de mutation consiste pour sa part à perturber les valeurs de quelques gènes du chromosome dans le but d'augmenter les capacités d'exploration du domaine de recherche.
- Une fois la nouvelle population constituée, a priori plus performante que la précédente, une condition d'arrêt définie par l'utilisateur est examinée qui si elle est satisfaite, le processus de calcul s'arrête. Dans le cas contraire, on retourne à la deuxième étape, c'est-à-dire la reproduction, et le processus se poursuit jusqu'à la satisfaction de la condition d'arrêt.

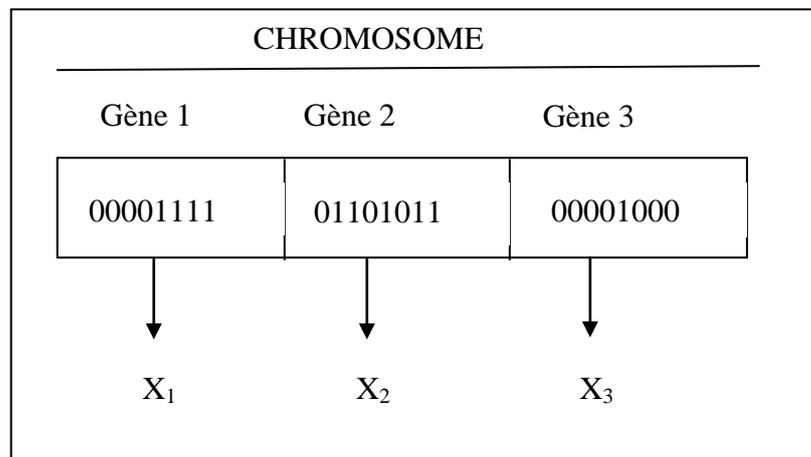
#### **4.5. Section 1. Le codage**

Afin d'utiliser les AG, la première chose à prendre en considération est la manière de décrire un individu en procédant à un codage des paramètres. Ceci a une grande influence sur l'implémentation des mécanismes de croisement et de mutation. Un gène correspond de fait à un paramètre et un seul  $x_i$ . Un chromosome est constitué par un ensemble de gènes et décrit complètement un individu. L'ensemble des individus est appelé population, d'où l'aboutissement à une structure présentant quatre niveaux d'organisation, comme montré par la figure 4.2.



**Figure 4.2: les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique [49].**

Un chromosome est une concaténation des gènes, comme montré par la figure suivante:



**Figure 4.3: Illustration du codage des variables d'optimisation**

Il y a plusieurs types de codage: binaire, réel, codage de Gray et codage dynamique des paramètres. Le codage binaire est le plus utilisé, chaque gène dispose du même alphabet binaire  $\{0, 1\}$ . Un gène est alors représenté par un entier long (32 bits), les chromosomes qui sont des suites de gènes sont représentés par des tableaux de gènes et les individus constituant l'espace de recherche sont représentés par des

tableaux de chromosomes

### 4.3. Section 2. Opérateurs génétiques

#### 4.3.1 Population initiale

La première étape de l'algorithme est la genèse de la population initiale. Elle peut être obtenue en générant aléatoirement les individus dans l'espace de recherche suivant une loi de probabilité uniforme.

Pour privilégier une direction de recherche ou lorsque le problème est fortement contraint, les individus peuvent être également initialisés de façon heuristique ou directement introduits par l'utilisateur. Mais cette méthode peut faire converger trop rapidement la recherche vers un optimum local.

#### 4.3.2 Sélection

Quatre types de méthodes de sélection différentes peuvent être trouvés:

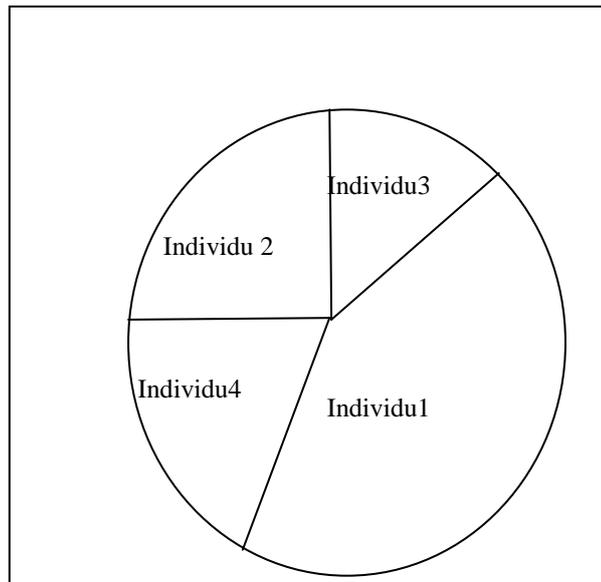
- La méthode de la "loterie biaisée" (roulette wheel) de Goldberg [ 49,50,59];
- La méthode "élitiste"[ 49,50,59];
- La sélection par tournois [ 49,50,59];
- La sélection universelle stochastique.

##### 4.3.2a La loterie biaisée ou roulette 'wheel'

Cette méthode est la plus connue et la plus utilisée et où chaque individu a une chance d'être sélectionné proportionnellement à sa performance. Donc plus les individus sont adaptés au problème, plus ils ont de chances d'être sélectionnés. Pour utiliser l'image de la "roue du forain", chaque individu se voit attribué un secteur dont l'angle est proportionnel à son adaptation («fitness").

La roue est tournée et quand elle cesse de tourner l'individu correspondant est sélectionné au secteur désigné par une sorte de "curseur", qui pointe sur un secteur particulier de celle-ci après qu'elle se soit arrêtée. La sélection proportionnelle ou sélection par roue de loterie consiste à dupliquer chaque individu proportionnellement à la valeur de sa fonction d'adaptation. Ceci peut être effectué aisément en procédant à des tirages aléatoires consécutifs où chaque individu  $i$  a une probabilité d'être sélectionné égale à :

$$P_{Sélection}(i) = \frac{f_a(i)}{\sum_{i=1}^N f_a(i)} \quad (4.1)$$



**Figure 4.4. Sélection par roue de loterie**

Pour réaliser cela en pratique, une roue de loterie est divisée en N secteurs de surface proportionnelle à la probabilité de sélection. Elle est lancée autant de fois qu'il y a d'individus

et à chaque coup, l'individu désigné par l'aiguille est reporté dans la nouvelle population.

#### **4.3.2b Croisement binaire [49,50,59]**

Le croisement est l'un des paramètres les plus importants pour un algorithme génétique. Le principe de cet opérateur est de produire deux nouveaux individus, les enfants, en échangeant des informations entre deux autres individus appelés parents. Le croisement s'effectue en deux étapes : dans la première, deux individus sont choisis aléatoirement dans la population alors que dans la deuxième, en localisant d'une manière aléatoire des points sur les deux chromosomes parents, l'opération de croisement échange le contenu (informations) de ces points entre les deux chromosomes. L'information peut être une valeur d'épaisseur de la chair, un point de contrôle, un attribut d'un type de chair ou la longueur d'un segment, etc. Cette opération produit deux individus modifiés génétiquement qui feront partie de la génération ultérieure: ce sont les enfants. Le taux maximal de croisement est contrôlé par la probabilité de croisement  $P_c$ .

L'opérateur de croisement doit participer à la convergence de l'algorithme en produisant une population plus performante. Cet objectif ne peut être atteint en

croisant aléatoirement les individus de la population. Le principe des algorithmes génétiques, s'inspirant de la biologie, consiste en effet à transmettre les caractéristiques des bons individus aux générations ultérieures. Afin de respecter ce principe, le croisement des individus les plus performants doit être favorisé. Cela peut être réalisé en gérant la probabilité de croiser deux parents  $Pr_1$  et  $Pr_2$  où la relation suivante est proposée:

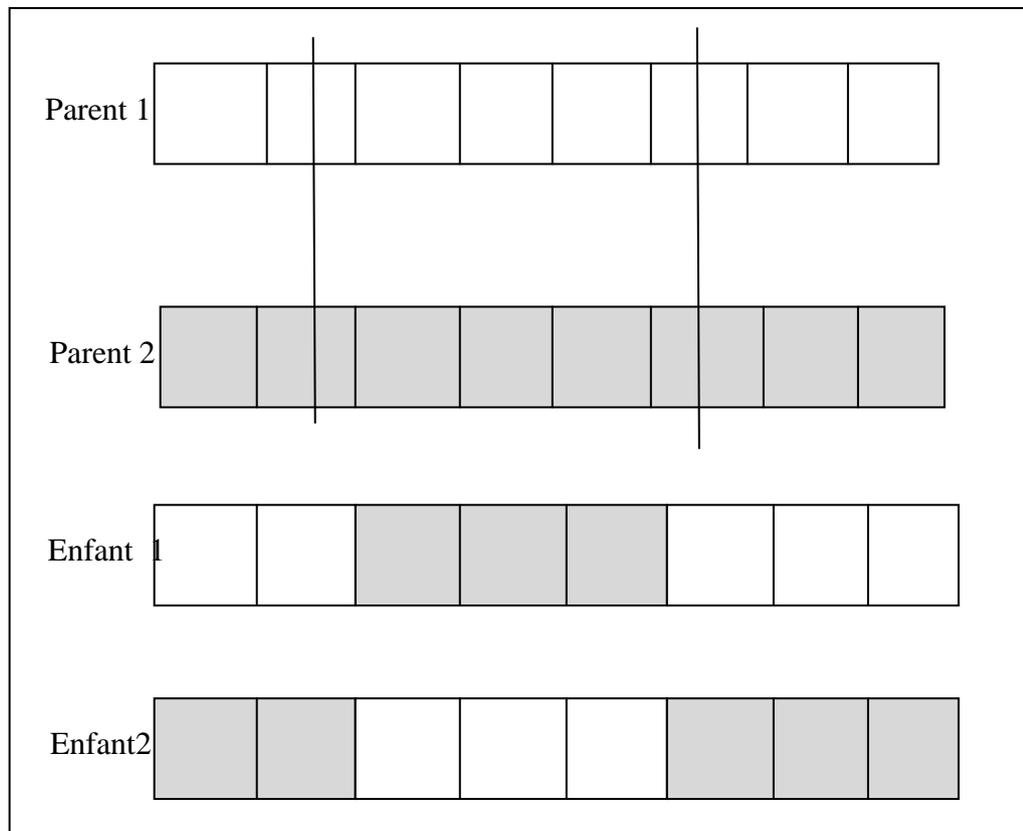
$$P_C(P_{r_1}, P_{r_2}) = coef_c \cdot \frac{(popsz - mean(r_1, r_2))}{popsz}$$

(4.2)

avec  $Coef_c$  une constante de l'ordre de 0.85,  $popsz$  est la taille de la population et  $mean(r_1, r_2)$  la moyenne des rangs  $r_1$  et  $r_2$  des parents  $Pr_1$  et  $Pr_2$  respectivement.

La probabilité de croisement  $P_c$  calculée par l'équation 4.2 est toujours dans l'intervalle] 0, 0.85 [, et cela quel que soient les rangs  $r_1$  et  $r_2$ . En effet, ces derniers prennent des valeurs entières comprises entre 1 et  $popsz$ . Le quotient de l'équation est alors supérieur à 0 et inférieur à 1 et par conséquent, une probabilité  $P_c$  comprise entre 0 et  $Coef_c$ . La valeur de  $Coef_c$  a été choisie égale à 0.85, dans le présent travail car il a été constaté que c'est la valeur la plus appropriée selon les tests numériques que effectués.

Dans les algorithmes génétiques classiques, les opérateurs de croisement sont souvent à un ou à deux points [49,50]. Mais plusieurs études récentes ont montré que les croisements avec plusieurs points sont beaucoup plus avantageux [49]. Certaines études ont porté sur le croisement uniforme qui s'applique sur  $L/2$  points en moyenne pour des chaînes de longueurs  $L$  [49]. Son principe est d'échanger les informations de deux chromosomes compris entre deux points de coupures (Figure 4.5)



**Figure 4.5 :** Opération de croisement (deux points de coupe).

Le croisement précédent peut être généralisé en croisement en  $k$ -points de coupe, générant  $k+1$  sous chaînes pour chaque chromosome. Les deux chromosomes fils sont obtenus par concaténation des sous chaînes en alternant les parties venant de chaque parent. Ce type de croisement est appelé ‘croisement multiple’ et a été utilisé dans ce travail

#### 4.3.2c Mutation binaire et uniforme [50,59]

La mutation revient à modifier aléatoirement la valeur d’un paramètre. Elle constitue un opérateur de recherche secondaire qui favorise l’apparition de nouveaux gènes. En effet, il arrive parfois que les informations importantes contenues dans les gènes disparaissent au cours des opérations de croisement. Le rôle essentiel de la mutation est de remédier à ce type de dégénérescence. Une implémentation possible est la complémentation d’un bit dans un chromosome. Soit  $P_m$  la probabilité d’une mutation, un paramètre des AG. Pour chaque bit, une valeur aléatoire  $p$  est attribuée

dans l'intervalle [0, 1] :

Si  $p < p_m$  alors le bit est complétement.

De manière pratique, l'opération de mutation consiste à altérer une information dans le tableau représentant le chromosome. Cette information peut être la position d'un point de départ/arrivée, la position d'un point de contrôle, une valeur d'épaisseur, l'attribut du type de la chair ou la longueur d'un segment. Un individu  $x_i$ , choisi aléatoirement dans la population, mute si sa probabilité de mutation  $P_m(x_i)$  vérifie la condition [49] :

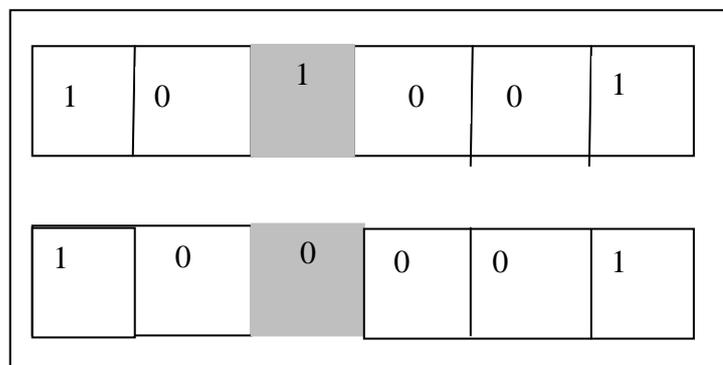
$$rand \leq p_m(x_i) \quad (4.4)$$

où  $rand$  est une valeur générée aléatoirement dans l'intervalle [0, 1].

L'exposition de tous les individus à une probabilité de mutation affectée aléatoirement risque d'altérer les bonnes caractéristiques des individus performants. Or, ces bonnes caractéristiques doivent être transmises aux générations ultérieures par croisement. Pour éviter de les altérer par mutation, il est proposé, une distribution linéaire de probabilité qui favorise la mutation des individus les moins performants comme suit: [49]

$$p_m(x_i) = coef_m \cdot \left( \frac{r_i}{popsz} \right) \quad (4.5)$$

où  $Coef_m$  est une constante de l'ordre de 0.2. Ce choix de 0.2 résulte des nombreux tests numériques effectués afin de déterminer la valeur la plus appropriée.  $r_i$  est le rang de l'individu  $x_i$  et  $popsz$  la taille de la population [52]. La figure 4.6 illustre une opération de mutation où le point de mutation représenté par la couleur grise :



**Figure 4.6:** Opération de mutation. [52]

Sur la base des développements théoriques présentés dans les paragraphes

précédents, et pour l'estimation des  $A(k,l)$ ,  $B(k,l)$  un code de calcul a été développé avec le langage de programmation Fortran. L'organigramme de ce code est inséré en annexe 1.

Finalement les étapes de l'algorithme génétique sont récapitulées comme suit:

#### Algorithme génétique

- 1- Générer une population de individus de taille  $N$  :  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ .
- 2- Calculer les chances de survie (qualité ou encore *fitness*) de chaque individu.  
 $f(x_1), f(x_2), f(x_3), \dots, f(x_N)$ .
- 3- Vérifier si le critère de terminaison est atteint. Si oui, terminer.
- 4- Choisir une paire d'individus pour la reproduction (selon les chances de survie de chaque individu).
- 5- Selon les probabilités associées à chaque opérateur génétique, appliquer ces opérateurs.
- 6- Placer les individus produits dans la nouvelle population.
- 7- Vérifier si la taille de la nouvelle population est correcte. Si non, retourner à l'étape 4.
- 8- Remplacer l'ancienne population d'individus par la nouvelle.
- 9- Retourner à l'étape 2.

# **CHAPITRE 5**

## **RESULTATS ET DICSUSSIONS**

## Chapitre 5

### Résultats et discussions

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus concernant la modélisation des équilibres de phases à haute pression et aussi celle du paramètre d'interaction, sont présentés et discutés par comparaison, selon la disponibilité, avec des valeurs expérimentales rapportées de la littérature.

#### 5.1 Modélisation des équilibres liquide –vapeur à haute pression

##### 5.1.1 Calcul de flash

Comme souligné dans le chapitre précédent, des calculs de flash ont été performés selon deux façons différentes: la première en calculant les facteurs  $K_i=y_i/x_i$  et la deuxième en calculant directement les compositions de chaque phase ainsi que la fraction de liquide dans le système.

##### 5.1.1a Calcul des facteurs $K_i$

Le système considéré est le mélange binaire Ethane (1) –n-Heptane (2) avec les fractions molaires respectives de 0.2654 et 0.7346 à la pression de 15 Bar et à la température de 400K. le choix de ce système est justifié par le fait que les données obtenues pour ce système, utilisant seulement l'équation de Soave, comme équation d'état ont été rapportées dans la littérature [1, 2, 10,11, 12] et donc ceci a été une opportunité pour comparer les résultats obtenus par le biais d'autres modèles.

A priori les valeurs de  $z_L$  et  $z_V$  doivent être trouvées par résolution de l'équation cubique. Des estimations initiales des fractions molaires de la phase vapeur doivent être données. Généralement, on démarre des fractions molaires de la charge

(0.2654 et 0.7346 pour l'éthane et le n-heptane, respectivement). Pour ces valeurs, l'équation cubique donne une seule solution et le système est dans la région liquide et il n'y a pas de phase vapeur. On change progressivement, les fractions molaires initiales jusqu'à ce que l'équation donnera au moins deux solutions. En atteignant des fractions molaires de la phase vapeur de 0.9 et 0.1 pour chaque constituant, respectivement, l'équation cubique donne deux solutions et donc il y'a génération de la phase vapeur et les coefficients de fugacité de chaque phase (Eqn. 2.22) sont calculés, comme montré dans le tableau suivant:

**Tableau 5.1 Calcul des facteurs K pour le système Ethane (1) – Heptane (2)**

<b>Equation de Soave (RKS)</b>				
z	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$K_1$	$K_2$
0.0795	5.37	0.178	5.590	0.2013
0.932	0.96067	0.7373		
<b>Equation de Peng Robinson (PR)</b>				
z	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$K_1$	$K_2$
0.07214	5.32	0.145	5.590	0.202
0.922	0.952	0.719		
<b>Equation de Redlich Kwong (RK)</b>				
z	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$K_1$	$K_2$
0.07216	5.29	0.289	5.490	0.348
0.9426	0.963	0.792		
<b>Equation de van der Waals (VDW)</b>				
z	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$K_1$	$K_2$
0.08134	2.034	1.0068	0.842	0.589
0.8027	2.415	1.707		

D'après les résultats montrés dans le tableau 5.1, on constate que les équations de Soave et de Peng Robinson donnent des valeurs très proches, pratiquement les mêmes. L'équation de Redlich Kwong donne aussi des résultats assez proches des deux précédentes, contrairement à l'équation de van der Waal qui génèrent des valeurs totalement différentes et donc son utilisation est inadéquate pour ce système. Donc l'importance du choix de l'équation d'état la plus représentative n'est pas à démontrer.

### 5.1.1b Calcul de flash utilisant la fraction liquide

Le même système Ethane –Heptane est encore considéré, avec les mêmes fractions molaires de 0.2654 et 0.7346, respectivement, à une pression de 10 bars et une température de 430 °K. Cependant les fractions molaires des phases liquides et

vapeurs en équilibre sont à calculer ainsi que la fraction liquide dans le système, en utilisant l'algorithme présenté dans le chapitre 2 (section 2.4.1d). Trois équations d'état, celle de Soave, Peng Robinson et Redlich Kwong ont été testées. Le processus itératif de calcul a été démarré avec, pour chaque constituant  $i$ , des fractions molaires dans les phases liquide et vapeur ( $x_i$  et  $y_i$ ) égales à celles de la charge ( $z_i$ ), et une fraction de liquide  $L$  égale à 0.5. Après convergence, les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5.2 Calcul des compositions liquide et vapeur à l'équilibre**

Equation d'état	L	$x_1$ $x_2$	$y_1$ $y_2$	Nombre d'itération
Soave (RKS)	0.549	0.0548 0.945	0.5175 0.4824	10
Peng Robinson (PR)	0.548	0.0553 0.9446	0.5209 0.479	19
Redlich Kwong (RK)	0.545	0.0617 0.938	0.5096 0.49	28

Les résultats donnés, par le biais des trois équations d'état donnent des résultats très proches. Cependant l'équation de Soave est la plus efficace parce qu'elle permet d'atteindre la convergence plus rapidement que les deux autres.

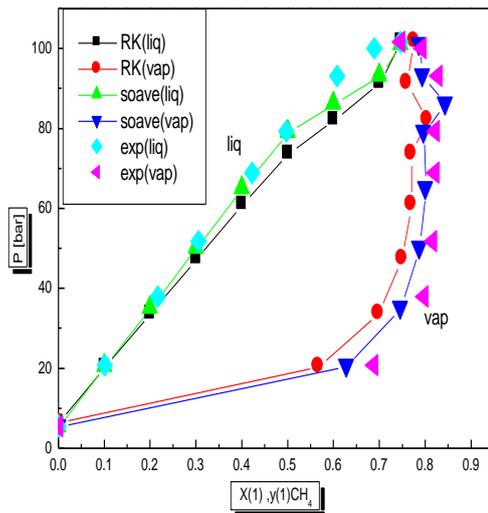
### 5.1.2 Equilibres liquide vapeur utilisant les équations d'états avec des exemples réels

De par l'importance de la modélisation des données d'équilibre liquide –vapeur pour le calcul ou design des procédés, une dizaine de systèmes binaires ont été considérés, où certains sont assez fréquents à l'échelle industrielle. Les étapes de la modélisation ainsi que l'expression des différentes équations d'état ont été données dans le chapitre 2 (section 2.2) où il faut rappeler que les mêmes équations sont applicables au calcul de bulle ou de rosée dépendant des variables fixées avant tout calcul. Dans cette section du travail, les trois modèles suivants ont été utilisés:

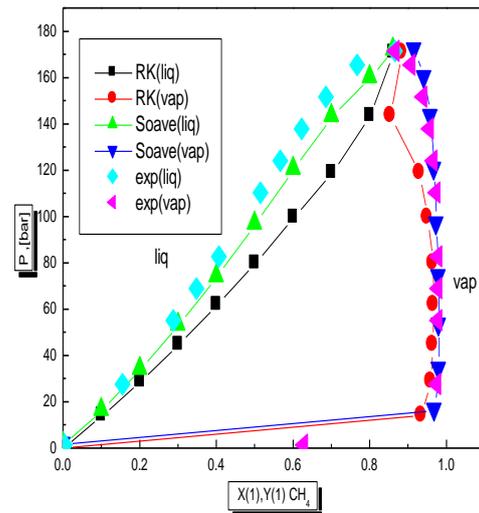
- Modèle 1 : basé sur une combinaison de l'équation d'état cubique de Peng Robinson avec la règle de mélange standard de Redlich Kwong;
- Modèle 2 : combine l'équation d'état de Redlich Kwong avec la même règle du mélange précédente;

- Modéle3 : combine l'équation d'état de Soave avec la règle de mélange précédente.

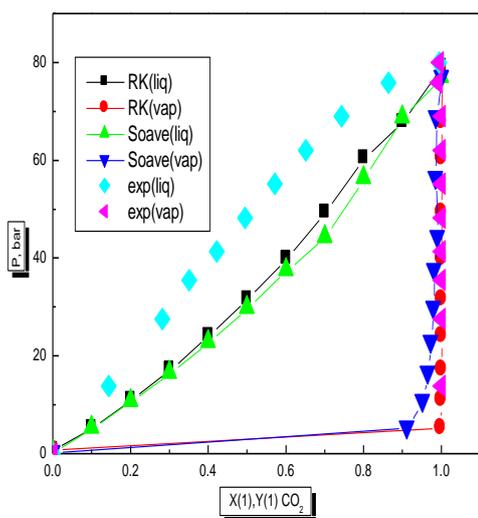
Les résultats sont représentés dans les graphes des figures a. à i .et qui montrent la relation entre la pression et la composition des phases, à température constante.



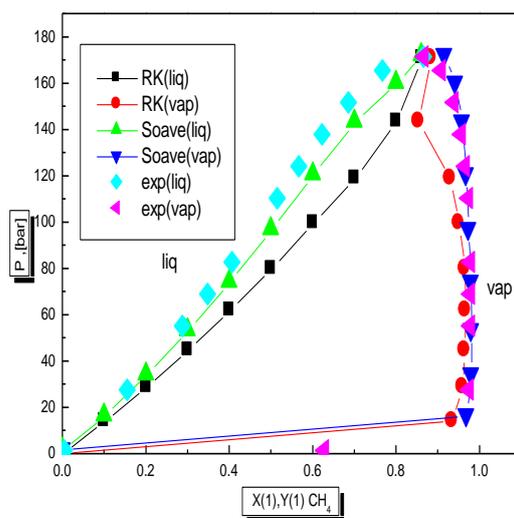
(a) Méthane-Propane  $T = 277.6 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.014$



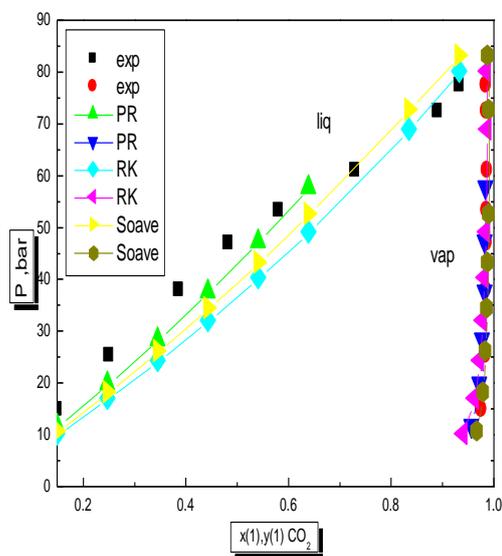
(b) Méthane-Pentane  $T = 277.6 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.0055$



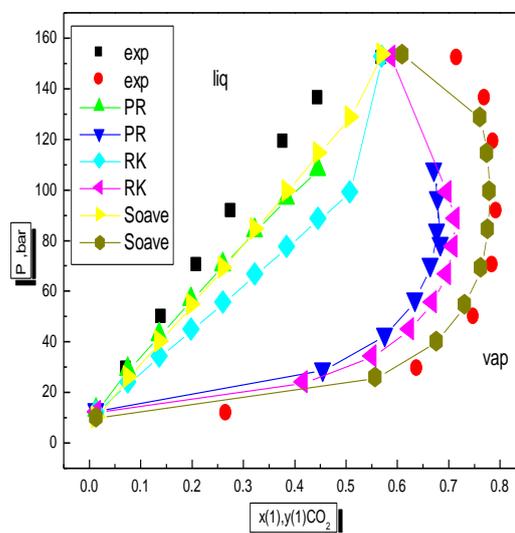
(c)  $\text{CO}_2$ -Décane  $T = 310.9 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.054$



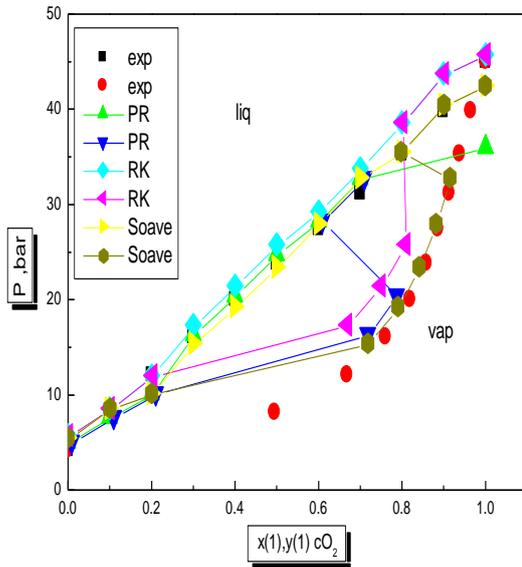
(d) Décane-Méthane  $T = 310.93 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.045$



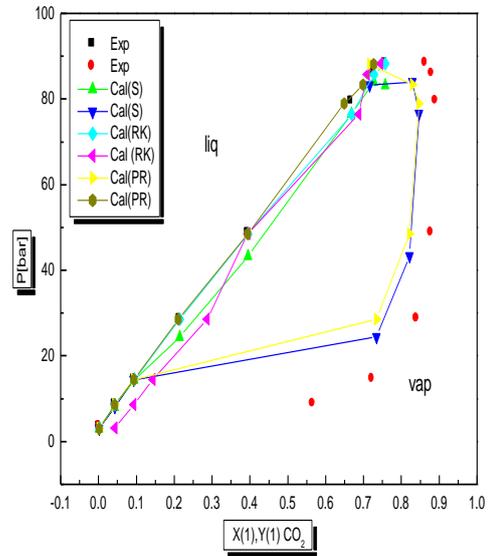
(e)  $\text{CO}_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_6$   $T = 413.15 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.012$



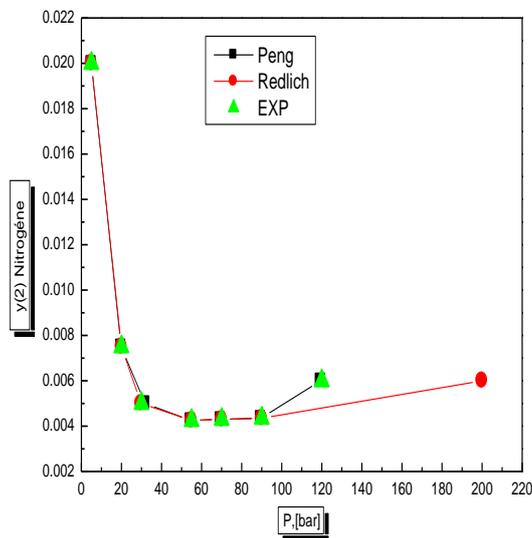
(f)  $\text{CO}_2$ -Toluéne  $T = 477.04 \text{ K}$ ,  
 $k_{ij} = 0.0589$



(g)  $\text{CO}_2\text{-CCL}_2\text{F}_2$   $T = 283.16 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = -0.0011$



(h)  $\text{CO}_2\text{-Iso pentane}$   $T = 344.32 \text{ K}$ ,  $k_{ij} = 0.0436$



(i)  $\text{Azote-Décane}$  ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $k_{ij} = 0.00$ )

**Figure 5.1 Equilibres liquide-vapeur à haute pression**

Les résultats sont représentés dans les graphes de la figure 5.1 qui montre la relation entre la pression et la composition des phases, à température constante. La forme de la majorité

des courbes, à l'exception de celle du système Azote –Décane, est typique de celle des équilibres liquide –vapeur à haute pression. Elles sont caractérisées par deux branches: celle de gauche qui donne la courbe la pression de saturation de la phase liquide (pression de bulle) et celle de droite qui donne la pression de saturation en fonction de la composition de la phase vapeur (pression de rosée). Les deux courbes se rencontrent en un point qui représente la pression critique et où les deux phases deviennent identiques. Par exemple pour le premier système Méthane –Propane, les températures critiques de chaque constituant sont de 190.4 K et 369.8 K, respectivement. Donc comme mentionné dans le chapitre précédent, on est en présence d'un constituant subcritique (Méthane) et l'autre supercritique (Ethane). Aussi à la température de 277.6 K, la composition molaire critique est de 76.36 % pour le méthane et la pression critique est 101.75 Bar. Il est important de déterminer les coordonnées du point critique, parce qu'à la température considérée de 277.6K pour ce cas, une seule phase existerait à une pression supérieure à 101.75 Bar. En d'autres termes aussi, il est impossible d'avoir à 277.6K, une phase liquide en équilibre avec une autre phase vapeur, contenant plus de 76.36% en moles de Méthane. Les coordonnées des points critiques pour les différents systèmes étudiés, sont montrées dans le tableau suivant:

**Tableau 5.3: Composition et pression critique des différents systèmes à l'équilibre**

Système	Température opératoire ( <sup>0</sup> K)	Composition critique (% molaire du constituant 1)	Pression critique (bars)
Méthane (1)-Propane (2)	277.60	76.36	101.75
Méthane (1)-Pentane (2)	277.60	86.50	172.30
CO <sub>2</sub> (1)-Décane (2)	310.93	99.46	79.97
Décane (1)-Methane (2)	310.93	86.50	375.81
CO <sub>2</sub> (1)-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (2)	313.15	97.55	82.49
CO <sub>2</sub> (1)-Toluène (2)	477.04	37.8	119.07
CO <sub>2</sub> (1)-CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (2)	283.15	50.00	23.83
CO <sub>2</sub> (1)-Iso Pentane (2)	344.32	80.90	90.95

Les données expérimentales des équilibres liquide - vapeur représentées dans les figures 5.1a-h sont issues de la littérature [60].

D'après les résultats représentés dans ces figures, on peut remarquer que pour la majorité des systèmes considérés, les résultats ne convergent pas lorsque l'équation d'état de Peng Robinson est utilisée. Ceci peut être une indication que ce modèle n'est pas fiable pour les mélanges choisis, dans des conditions de très haute pression.

Pour comparer la fiabilité de chaque modèle utilisé dans le calcul de ces équilibres liquide –vapeur, la moyenne de la déviation absolue relative (MDAR) des résultats calculés par rapport aux valeurs expérimentales a été calculée pour chaque système, comme suit:

$$MDAR = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \frac{|y_{cal} - y_{exp}|}{y_{exp}} \quad (5.1)$$

avec:

N: nombre des points expérimentaux

$y_{exp}$ : fraction de la phase vapeur expérimentale

$y_{cal}$ : fraction de la phase vapeur calculée d'après le modèle.

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5.4: Moyenne de déviation relative pour tous les systèmes**

Système	MDAR par Redlich Kwong	MDAR par Soave	MDAR par Peng Robinson 76
Méthane-Propane	0.09364	0.03697	PC
Méthane-Pentane	0.19168	0.18162	PC
CO <sub>2</sub> -Decane	0.29680	0.33118	PC
Decane-Méthane	0.49518	0.37980	PC
CO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.23000	0.18630	0.22046
CO <sub>2</sub> -Toluéne	0.30800	0.21300	0.24500
CO <sub>2</sub> -CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.09238	0.06720	0.23180
Azote-Decane	0.02000	PC	0.01390
CO <sub>2</sub> -Iso Pentane	0.01458	0.06300	0.01577

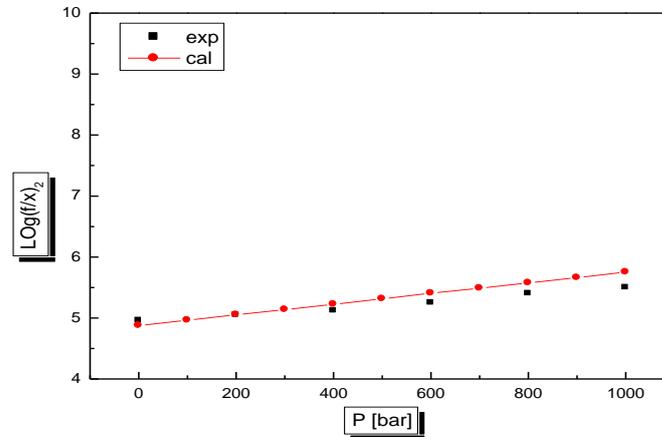
PC : pas de convergence

D'après ce tableau, il peut être constaté que l'équation d'état de Soave donne généralement le plus souvent des résultats assez proches des valeurs expérimentales.

### 5.1.3 Utilisation de la constante d'Henry

Comme montré dans le chapitre précédent, un modèle utilisant la constante de Henry est celui décrit par l'expression de Krichevsky-Kasarnovski [35] qui est testée avec le système Azote –Eau, à 25°C. Les résultats représentant la variation du rapport

$\log(f/x)$  en fonction de la pression sont montrés dans la figure suivante (avec  $x$  la fraction molaire du soluté et  $f$  la fugacité):



**Figure 5.2 Solubilité de l'azote dans l'eau à haute pression utilisant la constante d'Henry**

La moyenne de la déviation relative par rapport aux termes logarithmiques, MDAR est calculée selon l'expression suivante:

$$MDAR = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \frac{\left| \log\left(\frac{f}{x}\right)_{exp} - \log\left(\frac{f}{x}\right)_{cal} \right|}{\log\left(\frac{f}{x}\right)_{exp}}$$

(3.2)

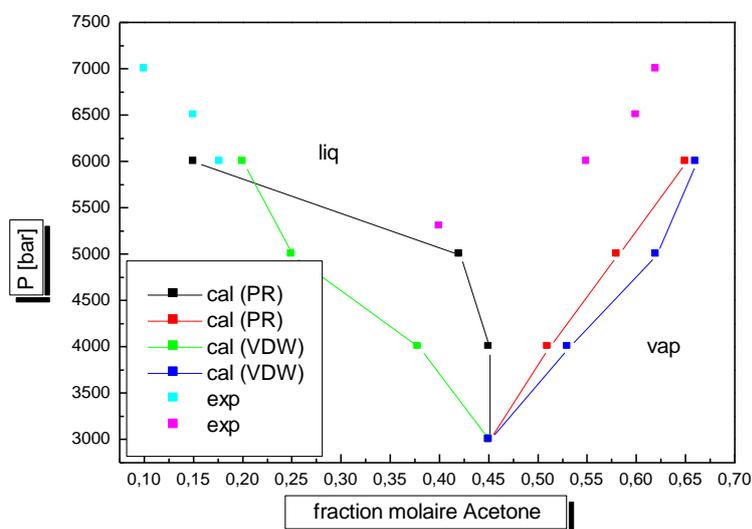
et la valeur obtenue est de 0.0257.

A travers donc tous ces résultats concernant la modélisation de l'équilibre liquide –vapeur à haute pression, on constate que la fiabilité des résultats dépend en grande partie du choix de l'équation d'état utilisée. Par conséquent, considérant le grand nombre de systèmes avec des variétés et natures complètement différentes, l'un par rapport à l'autre, la sélection de l'équation d'état la plus appropriée pour un système donné n'est pas du tout aisée. Ceci sera encore confirmé dans la section concernant le calcul du paramètre d'interaction  $k_{ij}$  où il sera montré que le choix de l'équation d'état dépend aussi dans une large mesure de la nature de la structure moléculaire des constituants impliqués tels que des hydrocarbures qui peuvent linéaires, ramifiés, cycliques, insaturés, etc.

## 5.2 Equilibre liquide –liquide a haute pression

Pour cette partie la procédure de calcul utilisant les équations d'état est similaire à celle du calcul d'équilibre liquide –vapeur déjà décrite dans la section précédente. Elle est testée pour le système Acétone –Disulphide de carbone à la température de 273K par le biais des équations d'état de Peng Robinson et de van der Waal , puis pour deux autres systèmes: l'acétate de Butyle –CO<sub>2</sub> et l'acide hexanoïque –CO<sub>2</sub>, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson avec différentes valeurs du paramètre d'interaction  $k_{ij}$ .

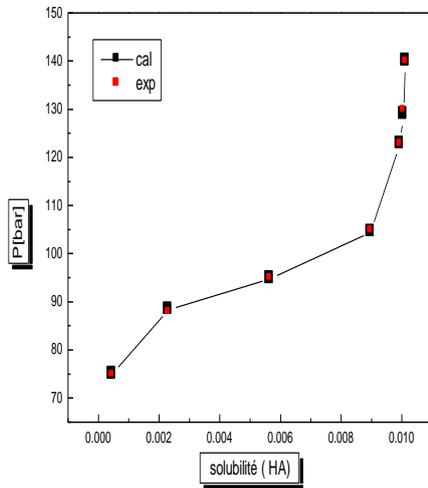
Pour le premier système Acétone –Disulphide, les résultats sont montrés par les courbes de la figure 5.3 où encore une fois on constate un éloignement important entre les résultats calculés et les valeurs expérimentales, que ce soient pour les phases riches ou pauvres en acétone. Cependant pour les phases de droite, riches en acétone, les deux modèles de van der Waals et celui de Peng Robinson donnent des résultats assez proches.



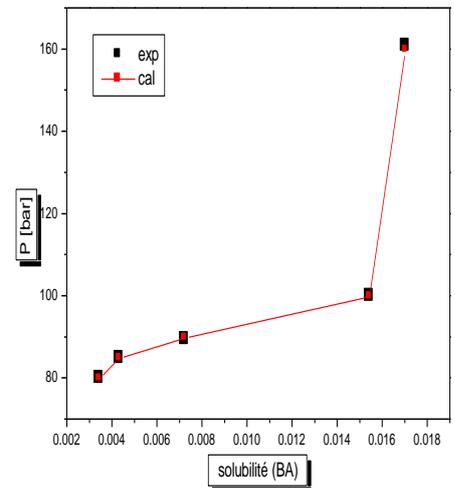
**Figure 5.3 Equilibre liquide-liquide pour le système Acétone-CS<sub>2</sub> à 273K**

Pour les deux autres systèmes l'acétate de Butyle (BA) –CO<sub>2</sub> et l'acide Hexanoïque- (HA) –CO<sub>2</sub> l'équation d'état cubique de PR avec la règle de mélange standard de Redlich Kwong, avec différentes valeurs du paramètre d'interaction  $k_{ij}$ ,

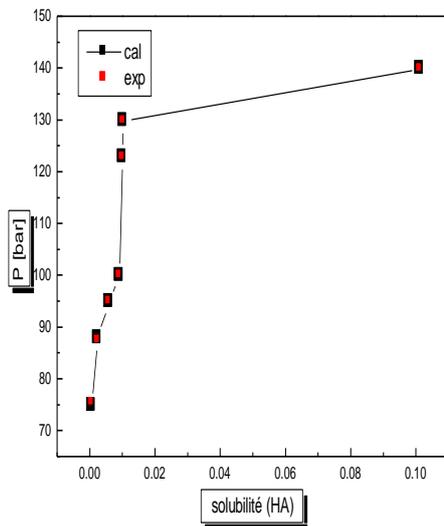
est utilisée dans l'intervalle de pression de 75-180 bars et celui de la température de 313-353<sup>0</sup>K. Les résultats sont montrés dans les graphes de la figure suivante:



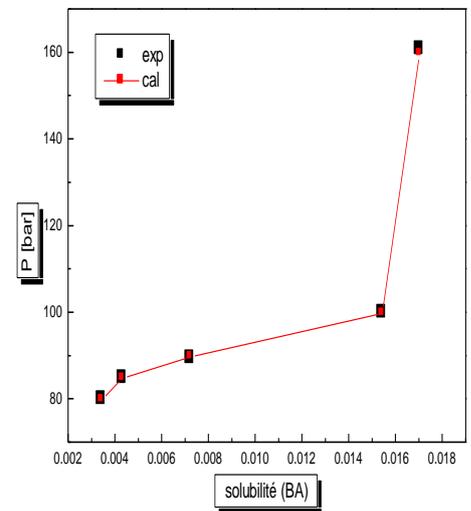
(a)HA-CO<sub>2</sub>(T= 308.K, k<sub>ij</sub>=0)



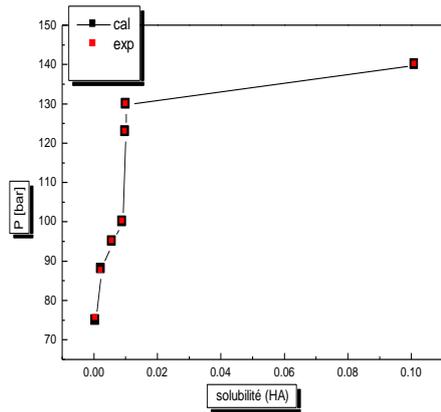
(b)BA-CO<sub>2</sub> (T=308.K, k<sub>ij</sub>=0)



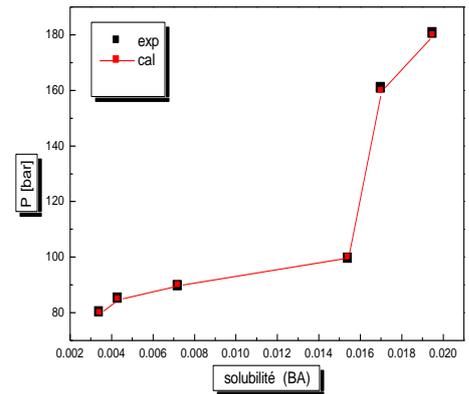
(c)HA-CO<sub>2</sub>(T= 308.K, k<sub>ij</sub>=0.01)



(d)BA-CO<sub>2</sub>(T=308.K,k<sub>ij</sub>=0.01)



(e) HA-CO<sub>2</sub>(T= 308.K, k<sub>ij</sub>=0.5)



(f)BA-CO<sub>2</sub>

**Figure 5.4: Equilibres liquid-liquide pour les systèmes Acétate de Butyle(BA) – CO<sub>2</sub> et Acide hexanoïque- (HA) –CO<sub>2</sub> avec différents valeurs de  $k_{ij}$**

D'après les courbes représentant la variation de la solubilité de l'acétate de butyle ou celle de l'acide hexanoïque dans le CO<sub>2</sub>, en fonction de la pression, il peut être constaté que les résultats obtenus coïncident très bien avec les valeurs expérimentales, démontrant la fiabilité du modèle utilisant l'équation d'état de Peng Robinson accompagnée de la règle de mélange de Redlich Kwong. Il peut aussi être noté que la variation du paramètre d'interaction  $k_{ij}$ , pour ces systèmes, n'a pas eu une incidence appréciable sur la précision des résultats. Ceci est confirmé par les faibles valeurs de la moyenne de la déviation relative calculées en termes de pressions, comme montré dans le tableau suivant:

**Tableau 5.5 Moyenne de déviation relative pour les systèmes Acétate de butyle et Acide hexanoïque dans le CO<sub>2</sub>**

$k_{ij}$	système	MDAR
0.	Acetate de butyle- CO <sub>2</sub>	0.007535
	Acide Hexanoïque-CO <sub>2</sub>	0.0028
0.01	Acetate de butyle -CO <sub>2</sub>	0.00357
	Acide Hexanoïque-CO <sub>2</sub>	0.00187
0.5	Acetate de butyle -CO <sub>2</sub>	0.00263
	Acide Hexanoïque-CO <sub>2</sub>	0.00238

Cependant, il faut noter que pour ces deux constituants, l'acétate de butyle et l'acide hexanoïque, qui ont des masses molaires très voisines, la solubilité du premier dans le fluide supercritique, est plus grande. Ceci peut être expliqué par la différence dans la polarité permanente et le point d'ébullition.

### 5.3 Equilibre liquide-solide à haute pression

Pour ce type d'équilibre de phases et comme mentionné dans le chapitre précédent, le modèle utilise équation d'état combinée avec une règles de mélange de van der Waals (quadratique) et celle de Wong-Sandler, et pour tester sa fiabilité, deux types de systèmes ont été choisis, se basant sur leur champ d'application assez large. Il s'agit de la solubilité de certains acides gras et d'autres solutés organiques dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Pour les acides gras, des mélanges binaires seulement, ont été considérés, par contre pour les autres solutés organiques, en plus des mélanges binaires, des systèmes ternaires ont été aussi étudiés.

#### 5.3.1 Solubilité des acides gras

Pour la résolution des équations du modèle montrées dans le chapitre précédent, les propriétés critiques sont nécessaires. Vu leur indisponibilité dans la littérature, elles ont donc été calculées selon les méthodes de Joback basées sur le concept de contribution des groupes et décrites aussi dans le chapitre 2. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5.6 Propriétés critiques des acides gras selon les méthodes de Joback [12]**

acides	Nombre de carbone N <sub>C</sub>	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bars)	$\omega$
Laurique	12	797.6	19.22	0.9135
Myristique	14	841.6	16.35	0.9612
Palmitique	16	887.3	14.08	0.9846
Stéarique	18	935.1	12.25	0.9786
Behénique	22	1038.7	9.52	0.8685

Les valeurs des paramètres d'interactions  $k_{ij}$  et  $l_{ij}$  utilisés dans la règle de mélanges de van der Waals sont montrées dans le tableau suivant:

**Tableau 5.7 Paramètres d'interactions dans la règle de mélange de van der Waals**

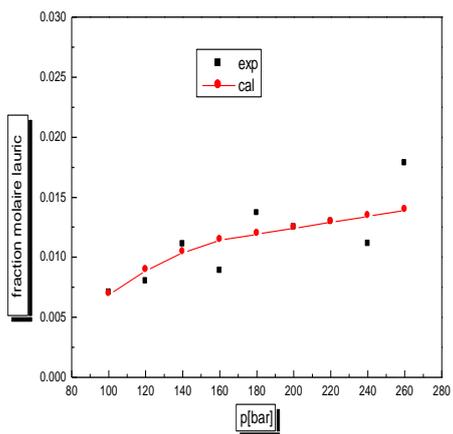
[27]

Système	$k_{ij}$	$l_{ij}$
Laurique	0.112	0.090
Myristique	0.20	0.22
Palmitique	0.317	0.350
Stéarique	0.403	0.470
Behenique	0.659	0.644

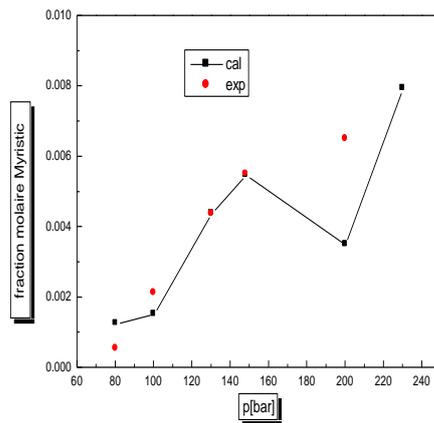
Les résultats obtenus concernant la modélisation de la solubilité des cinq acides gras considérés, dans le CO<sub>2</sub> supercritique, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson combinée avec la règle de mélange de van der Waals à deux paramètres section (2.2), sont montrés par les graphes de la figure 5.5 à T=308<sup>0</sup>K. Pour estimer leur fiabilité les moyennes des déviations relatives en termes de la fraction molaire de l'acide gras dans le fluide supercritique, ont été calculées et sont montrées dans le tableau suivant:

**Tableau 5.8 Moyenne de déviation absolue relative**

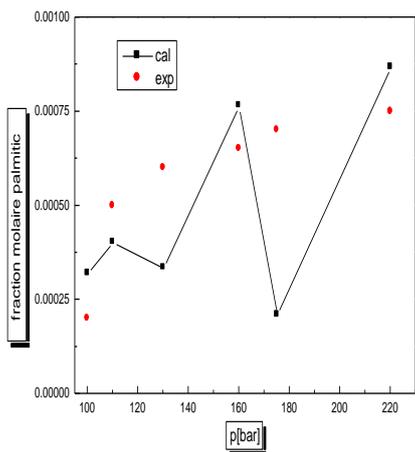
Système	MDAR
Laurique-CO <sub>2</sub>	0.15398
Myristique-CO <sub>2</sub>	0.38954
Stéarique-CO <sub>2</sub>	0.29349
Palmitique-CO <sub>2</sub>	0.3786
Behenique-CO <sub>2</sub>	0.51718



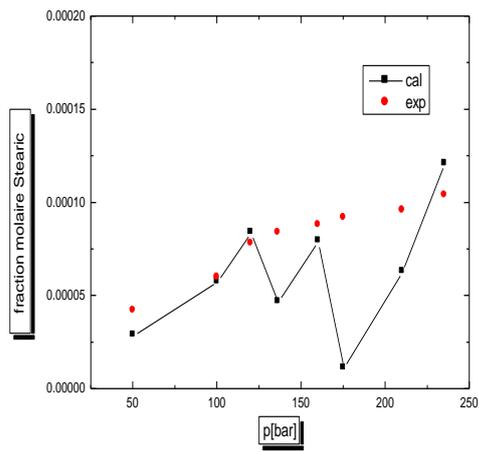
**(a) Laurique-CO<sub>2</sub>**



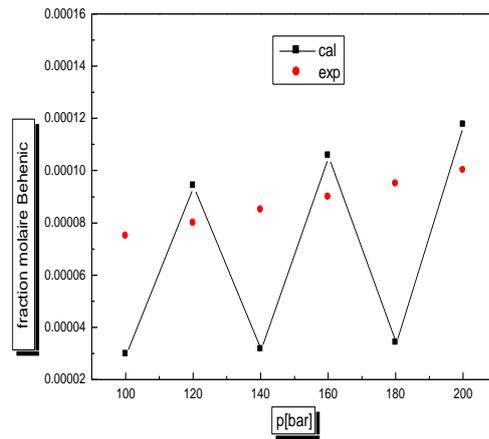
**(b) Myristique-CO<sub>2</sub>**



**(c) Palmitique-CO<sub>2</sub>**



**(d) Stearique-CO<sub>2</sub>**



(e) Behenique-CO<sub>2</sub>

**Figure 5.5: Solubilité de différents acides gras dans le CO<sub>2</sub> supercritique**

D'après ces figures, il est peut être conclu que le modèle utilisant l'équation d'état de Peng Robinson combinée à la règle de mélange de van der Waals à deux paramètres, donne des résultats assez proches des valeurs expérimentales. Ceci démontre aussi l'importance, non seulement du choix de l'équation mais aussi celui de la règle de mélange qui lui est associée. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour le système Acide Stéarique- CO<sub>2</sub>, sont assez éloignés des valeurs expérimentales du fait de l'utilisation toujours l'équation d'état de Peng Robinson combinée avec la règle de mélange de van der Waal mais à un seul paramètre  $k_{ij}$ .

### 5.3.2 Solutés organiques

Pour cette partie, des mélanges binaires et ternaires ont été considérés, en utilisant pour chaque cas deux règles de mélanges différentes, la première de van der Waals et l'autre de Wong-Sandler. Les mélanges binaires sont constitués du soluté organique dissous dans le CO<sub>2</sub> supercritique, alors que les mélanges ternaires sont formés de deux solutés organiques dissous dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

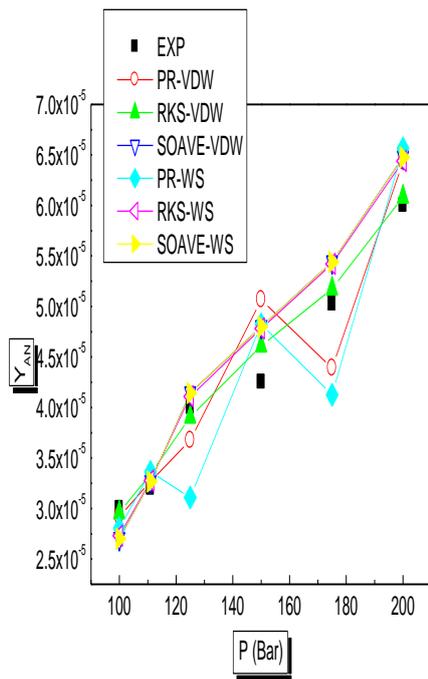
Les propriétés critiques ont été calculées pour les solutés organiques selon les méthodes de contribution de groupe de Jacob et les résultats sont montrés dans le tableau 5.9 alors que les paramètres d'interaction intervenant dans les règles de mélanges sont montrés dans le tableau 5.10.

**Tableau 5.9: Propriétés critiques des solutés organiques selon les méthodes de Joback [12]**

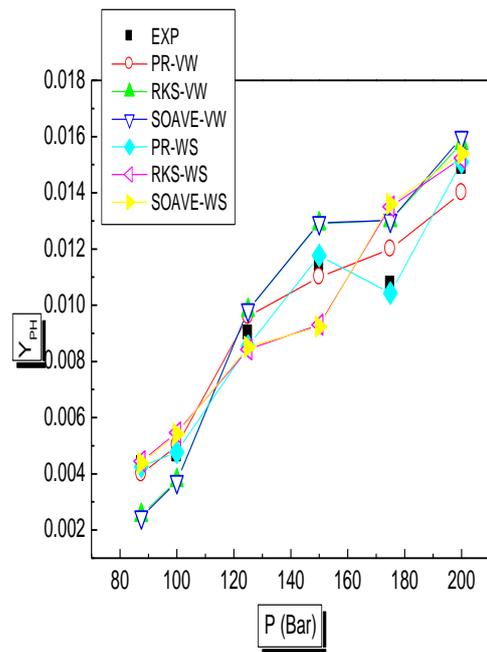
Composé	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bars)	$\omega$
Phénanthrène (PH)	882.65	31.715	0.437
Anthracène(AN)	869.15	30.8	0.353
Hexaméthylbenzène (HMB)	748.4	40.51	0.30
Penta chloro Phénol (PCP)	679.155	57.9174	0.59075
Hydroxy Chlore Benzène (HCB)	582.407	60.8448	0.48435

**Tableau 5.10: Paramètres d'interactions dans la règle de mélange de Wong Sandler [27]**

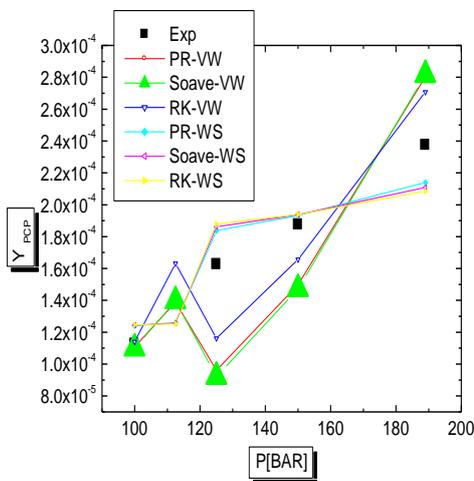
Système	k <sub>ij</sub>	$\ln \gamma_i^\infty$
PH-AN-CO <sub>2</sub> à T=313.1 <sup>0</sup> K		
PH binaire	0.37	-60.12
AN binaire	0.57	-31.97
PH ternaire	3.10	-60.12
AN ternaire	3.10	-31.97
HMB-BA-CO <sub>2</sub> à T=308 <sup>0</sup> K		
HMB binaire	0.34	-58.48
BA binaire	0.22	-36.97
HMB ternaire	2.40	-58.48
BA ternaire	2.40	-36.97
PCP-HCB-CO <sub>2</sub> à T=308 <sup>0</sup> K		
PCP binaire	0.39	-44.4
HCB binaire	0.59	-35.74
PCP ternaire	-1.02	-44.4
HCB ternaire	-1.02	-35.74



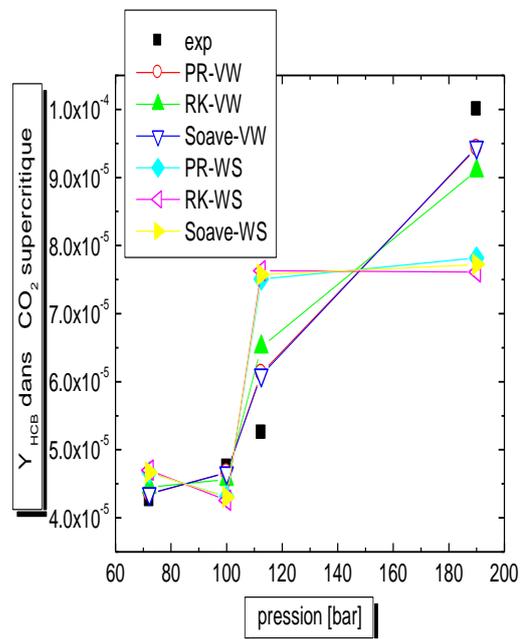
(a) AN-CO<sub>2</sub>



(b) PH-CO<sub>2</sub>



(c) pcp-CO<sub>2</sub>



(d) HCB-CO<sub>2</sub>

Figure 5.6: Solubilité de composés organiques dans le CO<sub>2</sub> supercritique

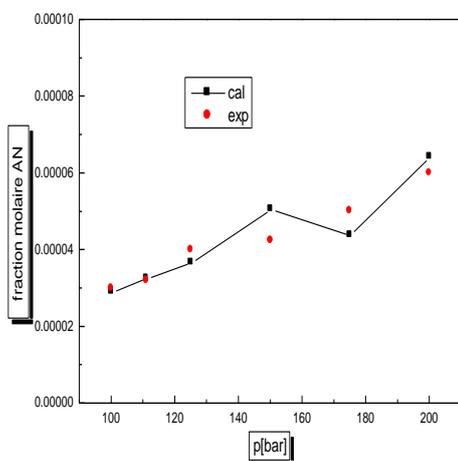
**Tableau 5.11 Moyenne de déviation relative pour tous les systèmes**

$MDAR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=n} \left  \frac{y_{i,exp} - y_{i,calc}}{y_{i,exp}} \right $						
Système	PR-VDW	RKS-VDW	Soave-VDW	PR-WS	RKS-WS	Soave-WS
AN-CO <sub>2</sub>	0.0866	0.0387	<b>0.0339</b>	0.1245	0.0696	0.0742
PH-CO <sub>2</sub>	<b>0.06279</b>	0.19563	0.18916	0.083655	0.0776	0.1084
PCP-CO <sub>2</sub>	0.279	0.11288	0.1741	<b>0.089</b>	0.11288	0.0996
HCB-CO <sub>2</sub>	0.070	0.1031	<b>0.064</b>	0.20887	0.1031	0.22375

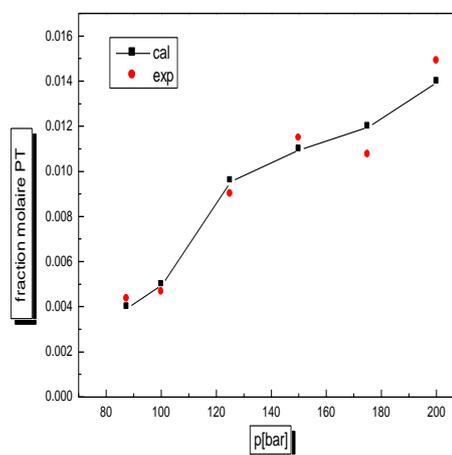
### 5.3.2a Mélanges binaires

#### a) Utilisation de la règle de mélange de van der Waals

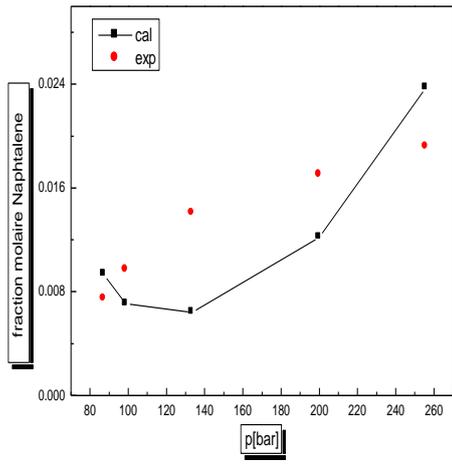
Les résultats obtenus pour les différents systèmes binaires en utilisant la règle de mélange de van der Waal sont montrés dans les figures suivantes:



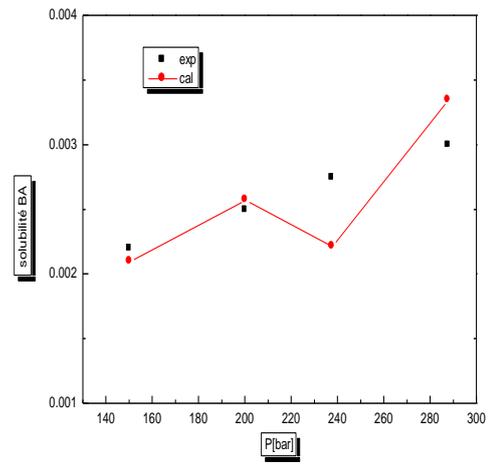
**(a) Anthracène-CO<sub>2</sub>**



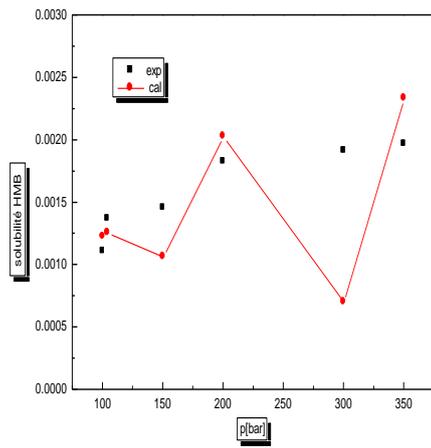
**(b) Phénanthrène-CO<sub>2</sub>**



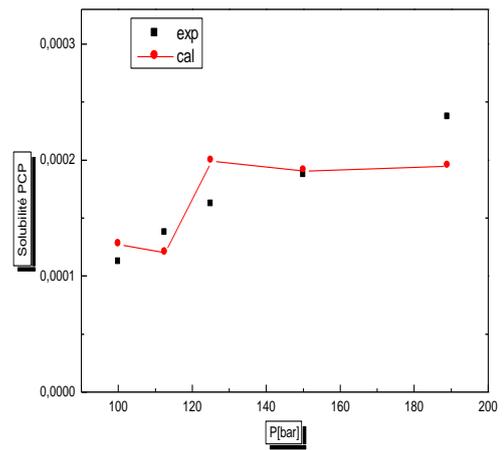
**(c)Naphthalène-CO<sub>2</sub>**



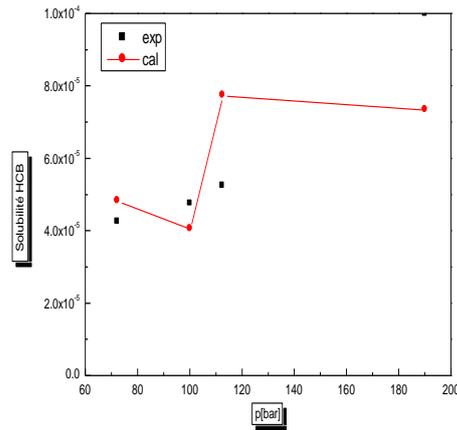
**(d)BA-CO<sub>2</sub>**



**(e)HMB-CO<sub>2</sub>**



**(f)PCP-CO<sub>2</sub>**



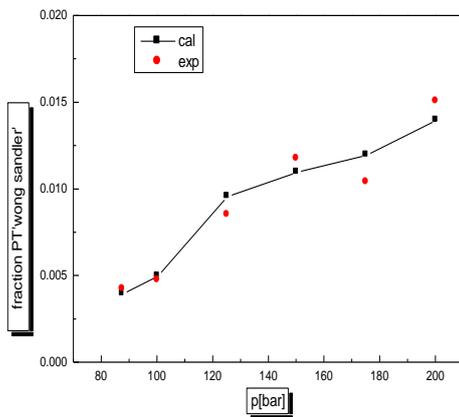
(g)HCB-CO<sub>2</sub>

**Figure 5.7: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO<sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-VDW(MR).**

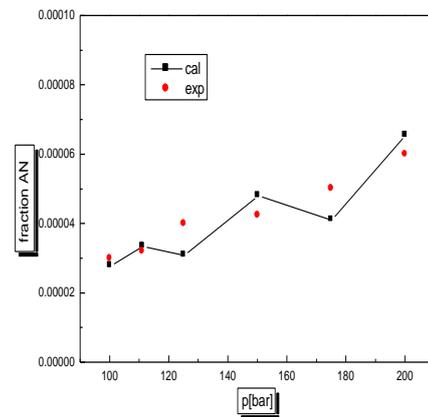
Leur comparaison avec les valeurs expérimentales, montrent une assez bonne précision, comme confirmé par les valeurs des moyennes des déviations relatives montrées dans le tableau 5.12a et b ci dessous.

### b) Utilisation de la règle de Wong Sandler

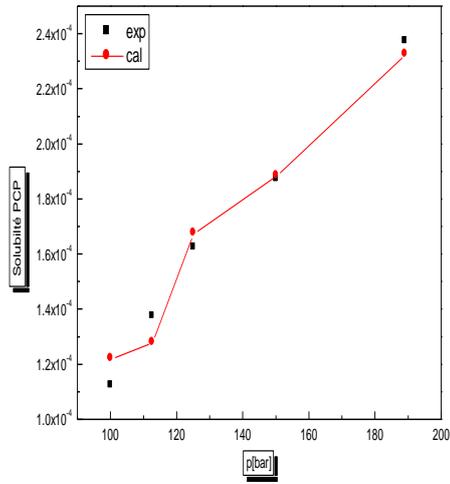
L'utilisation de la règle de Wong Sandler, a donné les résultats montrés dans les figures suivantes:



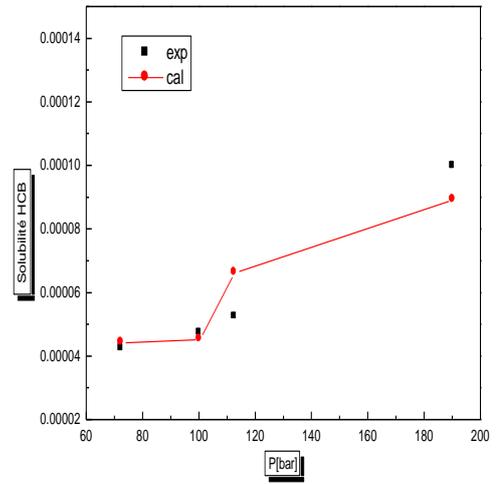
(a)PH-CO<sub>2</sub>



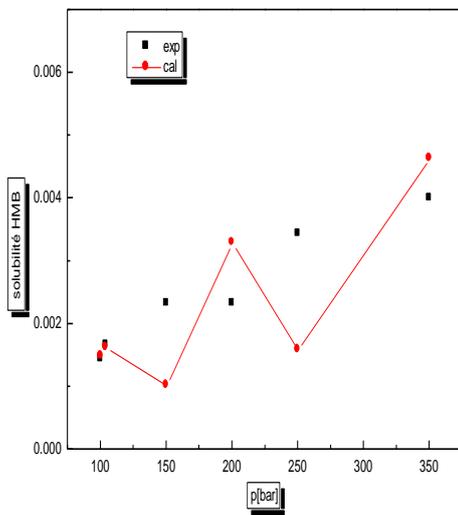
(b)AN-CO<sub>2</sub>



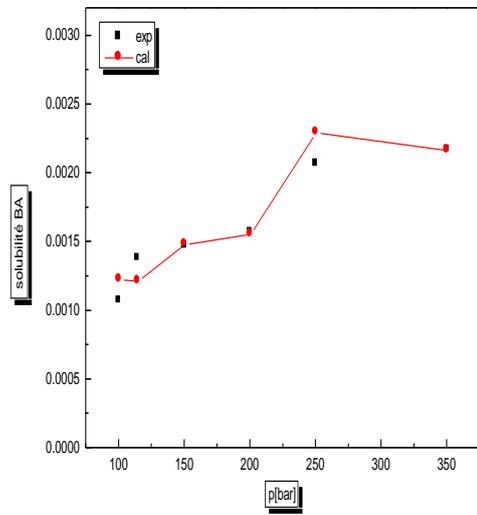
(c) PCP-CO<sub>2</sub>



(d) HCB-CO<sub>2</sub>



(d) HMB-CO<sub>2</sub>



(e) BA-CO<sub>2</sub>

**Figure 5.8: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO<sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-WS(MR).**

Pour ce cas aussi les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales, comme le montre le tableau 5.12a & b. Les valeurs des moyennes des déviations relatives sont aussi voisines, tout en notant que la règle de mélange de van der Waal est beaucoup plus simple mathématiquement que celle de Wong Sandler.

**Tableau 5.12a: Moyenne de déviation absolue relative (PR76)**

Système	MDAR(VDW)
Naphtalene-CO <sub>2</sub>	0.15398

**Tableau 5.12b: Moyenne de déviation absolue relative (PR76)**

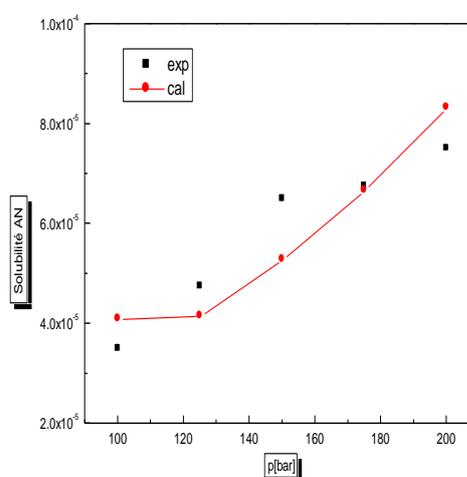
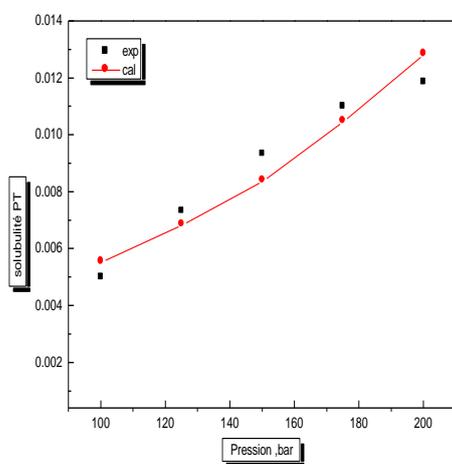
Système	MDAR (VDW)	MDAR (WS)
AN-CO <sub>2</sub>	0.0866	0.1245
PT-CO <sub>2</sub>	0.06279	0.083655
BA-CO <sub>2</sub>	0.096185	0.1481
HMB-CO <sub>2</sub>	0.2303	0.2374
PCP-CO <sub>2</sub>	0.137	0.0431
HCB-CO <sub>2</sub>	0.25387	0.115285

### 5.3.2b Mélanges Ternaires

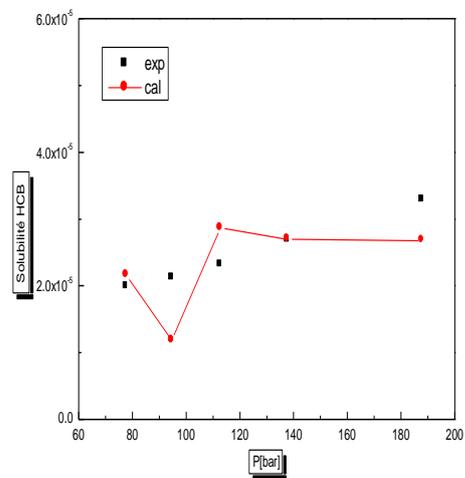
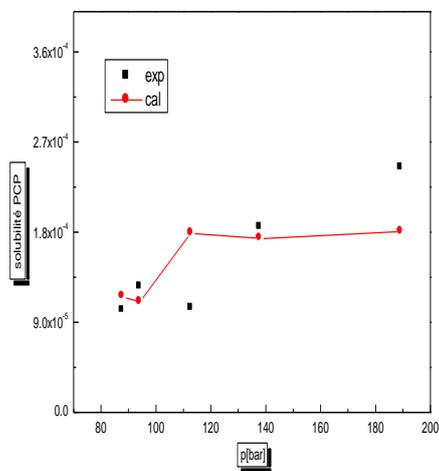
Pour ce cas aussi les deux règles de mélanges précédentes ont été encore utilisées. Il faut noter qu'un système ternaire est considéré dans deux cas selon que le système est concentré ou dilué par rapport à un soluté.

#### a) Utilisation de la règle de mélange de van der Waal

Les résultats obtenus sont montrés par les figures suivantes:

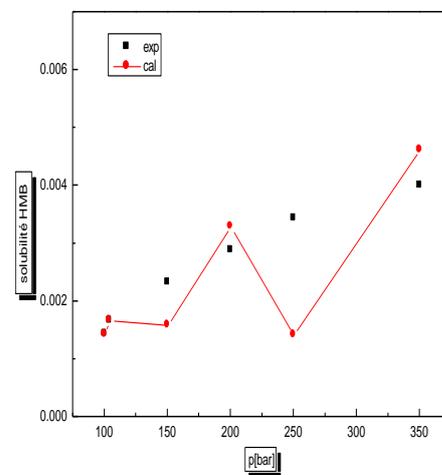
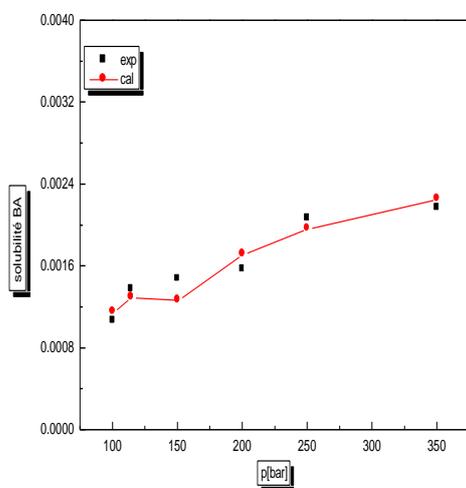


(a)PH-CO<sub>2</sub>



(d)HCB-CO<sub>2</sub>

(c)PCP-CO<sub>2</sub>



(f)HMB-CO<sub>2</sub>

(e)BA-CO<sub>2</sub>

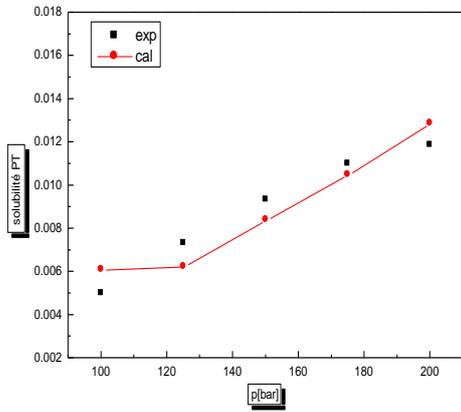
**Figure 5.9: Solubilité de composés organiques ternaires dans le CO<sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-VDW(MR).**

La concordance entre les résultats calculés et les valeurs expérimentales est très encourageante, comme le montre le tableau 5.13. Ceci démontre la capacité du

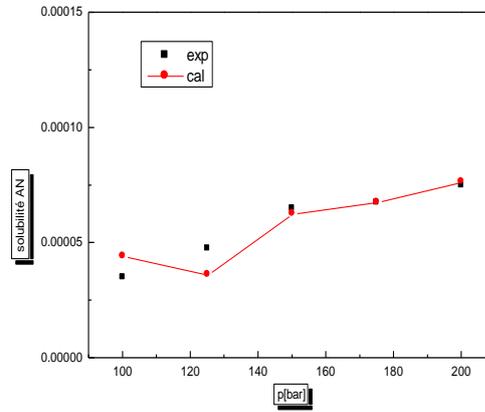
modèle à reproduire des résultats très fiables pour ce genre de systèmes où, expérimentalement, il n'est pas toujours facile de les mesurer.

**b) Utilisant la règle du Wong Sandler**

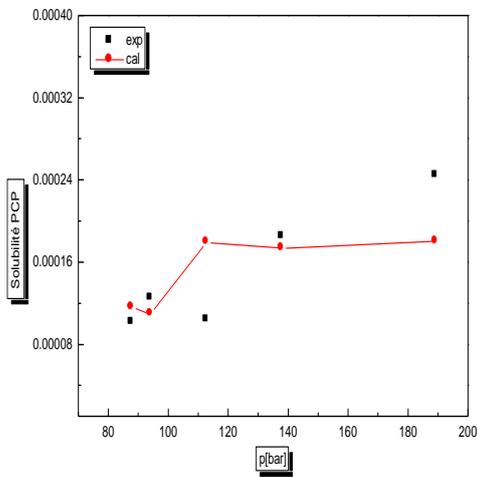
Les résultats sont montrés par les figures suivantes:



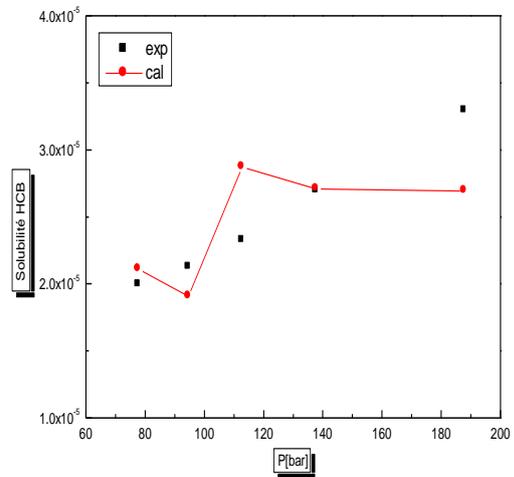
**(a)PH-CO<sub>2</sub>**



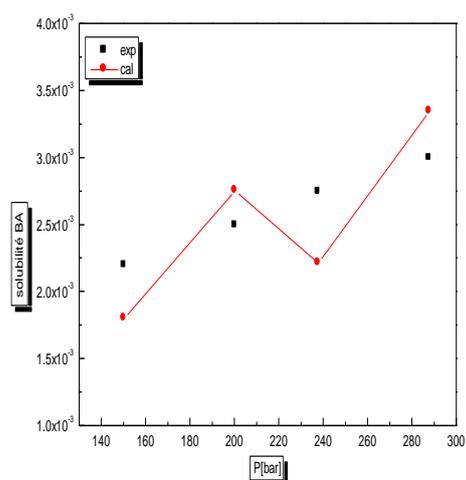
**(b)AN-CO<sub>2</sub>**



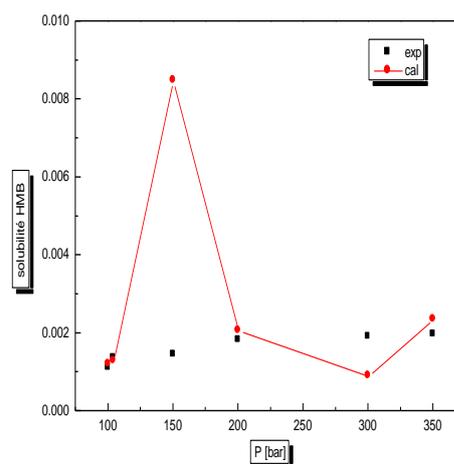
**(c)PCP-CO<sub>2</sub>**



**(d)HCB-CO<sub>2</sub>**



(e)BA-CO<sub>2</sub>



(f)HMB-CO<sub>2</sub>

**Figure 5.10: Solubilité de composés organiques ternaires dans le CO<sub>2</sub> supercritique utilisant le modèle PR76(EOS)-WS(MR).**

La précision des résultats obtenus, dans ce cas avec la règle de mélange de Wong Sandler est du même ordre de grandeur que celle engendrée par l'utilisation de la règle de mélange de van der Waals.

**Tableau 5.13 : Moyenne de déviation absolue relative (PR76-VDW,PR76-WS)**

Système	MDAR(VW)	MDAR(WS)
PH ternaire	0.08087	0.11962
AN ternaire	0.138072	0.11144
BA ternaire	0.243158	0.0647
HBB ternaire	0.07728	0.24725
PCP ternaire	0.25721	0.26141
HCB ternaire	0.12402	0.12434
<b>Mélanges Binaires</b>	<b>MDAR (global)</b>	
Utilisant VW	0.144	
Utilisant WS	0.12534	
<b>Mélanges Ternaires</b>	<b>MDAR (global)</b>	
Utilisant VW	0.1534	
Utilisant WS	0.1548	

Finalement cette première partie concernant la modélisation directe des équilibres de phases à haute pression pour les trois différents types: vapeur-liquide, liquide-liquide et solide liquide, a bien montré la complexité du problème où la précision des résultats dépend surtout du type d'équation d'état utilisée, de la

combinaison équation d'état-règle de mélange, de la disponibilité et valeur du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  et des propriétés critiques. Par conséquent il est impératif de trouver des solutions à ce problème, en encourageant à titre d'exemple, le développement de modèles prédictifs basés sur le concept de contribution de groupes et qui permettront de calculer des paramètres fondamentaux comme le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  qui est l'objet de la deuxième partie de ce travail.

#### **5.4 Modélisation du paramètre d'interaction binaire $k_{ij}$**

D'après la première partie de ce travail lors de calcul des différents équilibres de phases, l'importance de  $k_{ij}$  et son influence sur les résultats ont été bien constatées. Les aspects théoriques sur lesquels est basée l'approche de contribution de groupes ont été décrits en détail dans le chapitre 3. Par conséquent cette dernière section de la présente étude, présente tous les résultats issus de la modélisation de ce paramètre d'interaction.

##### **5.4.1 Modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur**

Dans la littérature douze groupes élémentaires ont été définis et utilisés pour le calcul des équilibres liquide-vapeur, utilisant l'équation d'état PPR78. Dans ce travail l'initiative a été prise de considérer d'abord ces groupes existants et d'étendre leur utilisation aux autres équations d'état comme RK et RKS afin de leur donner un aspect prédictif d'où les nouvelles équations PRK et PSRK que le présent travail propose d'introduire. Le concept de contribution de groupes a aussi été étendu à la version initiale de l'équation d'état de Peng-Robinson, avant extension pour donner l'équation PPR76, mais ceci dans la partie concernant l'introduction de nouveaux groupes pour élargir la matrice des paramètres d'interaction.

##### **5.4.1a Groupes avec les paramètres d'interaction disponibles**

Les douze groupes élémentaires considérés ainsi que la matrice de leurs paramètres d'interaction rapportée dans la littérature [19-22] sont montrés dans les tableaux 5.14 et 5.15 suivants :

**Tableau 5.14 Groupes élémentaires [19 -22]**

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

Vue la nature des groupes montrés dans le tableau 5.15 ci-dessus les hydrocarbures et le CO<sub>2</sub> semblent les mieux indiqués pour être testés dans cette approche. En effet leurs paramètres d'interaction ont été utilisés pour calculer le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  pour différents systèmes de la famille des hydrocarbures, en impliquant le CO<sub>2</sub> de par les applications assez importantes où il intervient. Le tableau 5.16 montre les différents systèmes binaires considérés pour le calcul des équilibres liquide-vapeur à haute pression. Dans tous les cas les équations d'état ont été utilisées avec une règle de mélange de type van der Waals (quadratique), comme décrit dans le chapitre précédent.

TABLEAU 5.15 les paramètres d'interaction  
Pour 12 groupes élémentaires[19-22]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	A <sub>12</sub> = 74.81 B <sub>12</sub> = 165.7	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	A <sub>13</sub> = 261.5 B <sub>13</sub> = 388.8	A <sub>23</sub> = 51.47 B <sub>23</sub> = 79.61	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	A <sub>14</sub> = 396.7 B <sub>14</sub> = 804.3	A <sub>24</sub> = 88.53 B <sub>24</sub> = 315.	A <sub>34</sub> = -305.7 B <sub>34</sub> = -250.8.	0	-	-	-	-	-	-	-	-
5	A <sub>15</sub> = 32.94 B <sub>15</sub> = -35.	A <sub>25</sub> = 36.72 B <sub>25</sub> = 108.4	A <sub>35</sub> = 145.2 B <sub>35</sub> = 301.6	A <sub>45</sub> = 263.9 B <sub>45</sub> = 531.5	0	-	-	-	-	-	-	-
6	A <sub>16</sub> = 8.579 B <sub>16</sub> = -29.51	A <sub>26</sub> = 31.23 B <sub>26</sub> = 84.76	A <sub>36</sub> = 174.3 B <sub>36</sub> = 352.1	A <sub>46</sub> = 333.2 B <sub>46</sub> = 203.8	A <sub>56</sub> = 13.08 B <sub>56</sub> = 6.863	0	-	-	-	-	-	-
7	A <sub>17</sub> = 90.25 B <sub>17</sub> = 146.1	A <sub>27</sub> = 29.78 B <sub>27</sub> = 58.17	A <sub>37</sub> = 103.3 B <sub>37</sub> = 191.8	A <sub>47</sub> = 158.9 B <sub>47</sub> = 613.2	A <sub>57</sub> = 67.26 B <sub>57</sub> = 167.5	A <sub>67</sub> = 41.18 B <sub>67</sub> = 50.79	0	-	-	-	-	-
8	A <sub>18</sub> = 62.8 B <sub>18</sub> = 41.86	A <sub>28</sub> = 3.775 B <sub>28</sub> = 3.775	A <sub>38</sub> = 6.177 B <sub>38</sub> = -33.97	A <sub>48</sub> = 79.61. B <sub>48</sub> = -326.	A <sub>58</sub> = 139.3 B <sub>58</sub> = 464.3	A <sub>68</sub> = -3.088. B <sub>68</sub> = 13.04	A <sub>78</sub> = -13.38 B <sub>78</sub> = 20.25	0	-	-	-	-
9	A <sub>19</sub> = 62,80 B <sub>19</sub> = 41,86	A <sub>29</sub> = 3.775 B <sub>29</sub> = 3.775	A <sub>39</sub> = 6.177 B <sub>39</sub> = -33.97	A <sub>49</sub> = 79.61 B <sub>49</sub> = -326.	A <sub>59</sub> = 139.3 B <sub>59</sub> = 464.3	A <sub>69</sub> = -3.088 B <sub>69</sub> = 13.04	A <sub>79</sub> = -13.38 B <sub>79</sub> = 20.25	A <sub>89</sub> = 0 B <sub>89</sub> = 0	0	-	-	-
10	A <sub>1-10</sub> = 12.78 B <sub>1-10</sub> = 28.37	A <sub>2-10</sub> = 101.9 B <sub>2-10</sub> = -90.93	A <sub>3-10</sub> = 177.1 B <sub>3-10</sub> = 601.9	A <sub>4-10</sub> = 36.37 B <sub>4-10</sub> = 26.42	A <sub>5-10</sub> = 8.579 B <sub>5-10</sub> = 76.86	A <sub>6-10</sub> = 29.17 B <sub>6-10</sub> = 69.32	A <sub>7-10</sub> = 34.31 B <sub>7-10</sub> = 95.39	A <sub>8-10</sub> = 34.31 B <sub>8-10</sub> = 95.39	A <sub>9-10</sub> = 34.31. B <sub>9-10</sub> = 95.39	0	-	-
11	A <sub>1-11</sub> = 98.48 B <sub>1-11</sub> = 231.6	A <sub>2-11</sub> = -54.9 B <sub>2-11</sub> = -319.5	A <sub>3-11</sub> = -226.5 B <sub>3-11</sub> = -51.47	A <sub>4-11</sub> = 17.84 B <sub>4-11</sub> = -109.5	A <sub>5-11</sub> = 40.15 B <sub>5-11</sub> = 255.3	A <sub>6-11</sub> = 10.29 B <sub>6-11</sub> = -52.84	A <sub>7-11</sub> = -26.42 B <sub>7-11</sub> = -789.2.	A <sub>8-11</sub> = -105.7. B <sub>8-11</sub> = -286.5.	A <sub>9-11</sub> = -105.7. B <sub>9-11</sub> = -286.5.	A <sub>10-11</sub> = -50.10 B <sub>10-11</sub> = -891.1	0	-
12	A <sub>1-12</sub> = 164. B <sub>1-12</sub> = 269.	A <sub>2-12</sub> = 136.9 B <sub>2-12</sub> = 254.6	A <sub>3-12</sub> = 184.3 B <sub>3-12</sub> = 762.1	A <sub>4-12</sub> = 287.9 B <sub>4-12</sub> = 346.2	A <sub>5-12</sub> = 137.3 B <sub>5-12</sub> = 194.2	A <sub>6-12</sub> = 135,5 B <sub>6-12</sub> = 239,5	A <sub>7-12</sub> = 102.6 B <sub>7-12</sub> = 161.3	A <sub>8-12</sub> = 110.1 B <sub>8-12</sub> = 637.6	A <sub>9-12</sub> = 267.3 B <sub>9-12</sub> = 444.4	A <sub>10-12</sub> = 130.1 B <sub>10-12</sub> = 225.8	A <sub>11-12</sub> = 91.28 B <sub>11-12</sub> = 82.01	0

**Tableau 5.16: Systèmes renfermant des groupes avec paramètres d'interaction disponibles**

Type de système	Système binaire
<b>CH<sub>4</sub> – hydrocarbures linéaires</b>	CH <sub>4</sub> -Propane
	CH <sub>4</sub> -Pentane
	CH <sub>4</sub> -Décane
	CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub>
<b>CO<sub>2</sub> – Hydrocarbures linéaires</b>	CO <sub>2</sub> -n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	CO <sub>2</sub> -n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	CO <sub>2</sub> -n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
	CO <sub>2</sub> - Décane
<b>CO<sub>2</sub> – Hydrocarbure cyclique</b>	CO <sub>2</sub> – Méthyle cyclopentane
<b>CO<sub>2</sub> - Hydrocarbure aromatique</b>	CO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	CO <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>

Pour chaque système et modèle, les données d'équilibre ont été calculées à trois températures différentes, afin d'examiner aussi l'effet de ce paramètre opératoire sur l'allure des courbes d'équilibre. Tous les valeurs estimés du  $k_{ij}$  sont montrés dans le tableau suivant résultats d'équilibre liquide-vapeur sont montrés dans les graphes de la figure 5.16 suivants:

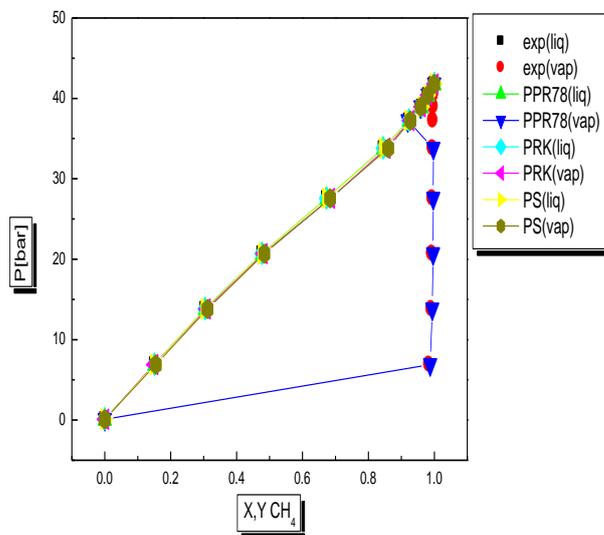
**Tableau 5.17 La valeur du  $k_{ij}$  pour les systèmes étudiés**

Système	Température (K)	$k_{ij}$ PPR78	$k_{ij}$ PRK	$k_{ij}$ P S	$k_{ij}$ [60]
CH <sub>4</sub> - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	187,43	-0.0346	-0.0373	0.0461	0.014
	277,59	-0.0471	-0.051	-0.066	/
	310,93	-0.0502	-0.054	-0.0717	/
CH <sub>4</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	273,16	-0.0148	-0.0146	-0.0235	0.0055
	344,26	-0.0305	-0.0304	-0.0501	/
	410,93	-0.0243	-0.0246	-0.0387	/
CO <sub>2</sub> – C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	344,26	0.1095	0.0687	0.1925	0.054
	377,59	0.1038	0.0847	0.1683	/
	477,59	0.1925	0.1638	0.1693	/
CO <sub>2</sub> – n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	244,26	0.1097	0.1104	0.1626	0.11

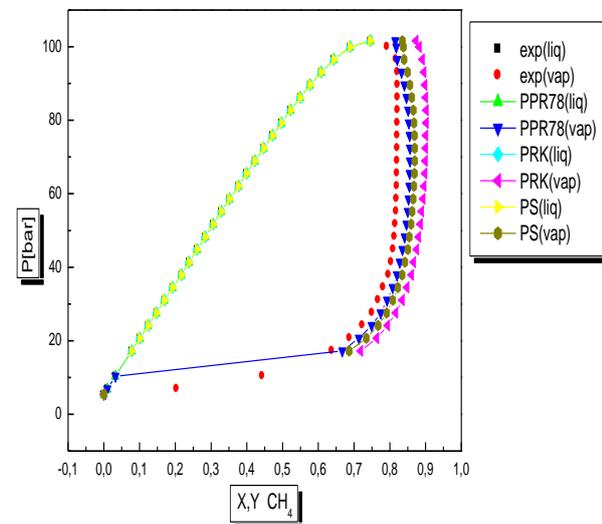
	310,93	0.1124	0.1053	0.1681	/
	510,95	0.1164	0.1008	0.1754	/
CO <sub>2</sub> – n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	311,04	0.1157	0.1218	0.1656	0.1222
	344,15	0.1179	0.1186	0.1701	/
	377,59	0.121	0.1156	0.1756	/
CO <sub>2</sub> –Iso Pentane	310,93	0.0996	0.1051	0.1454	0.0436
CO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	473,15	0.1285	0.1175	0.1768	0.1052
	483,15	0.1297	0.1169	0.1779	/
	503,15	0.1303	0.1157	0.1802	/
CO <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	298,15	0.0936	0.1013	0.1218	0.012
	333,15	0.0939	0.1009	0.1225	/
CO <sub>2</sub> –C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	311,26	0.0941	0.1002	0.1253	0.0589
	352,59	0.00916	0.094	0.1228	/
	477,04	0.1153	0.1228	0.1317	/
CO <sub>2</sub> - MethylcycloPentane	333,15	0.1171	0.1215	0.1608	0.1172
	343,15	0.1177	0.1208	0.162	0.1177
	363,15	0.1195	0.1199	0.1649	0.1194
	373,15	0.1196	0.1196	0.1666	0.1200

## -Les hydrocarbures linéaires

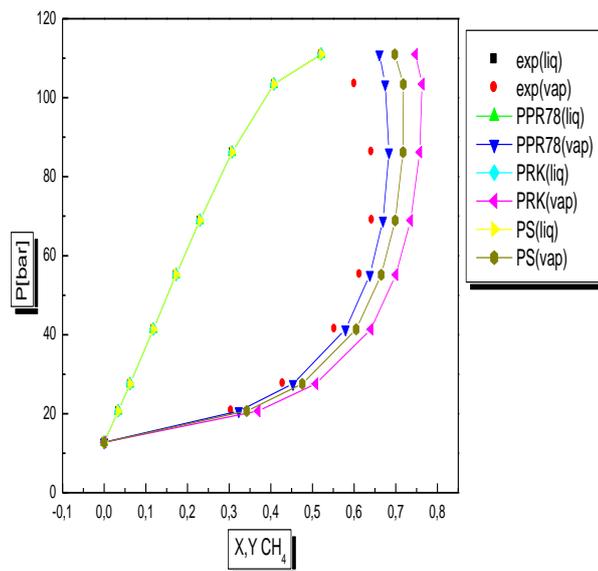
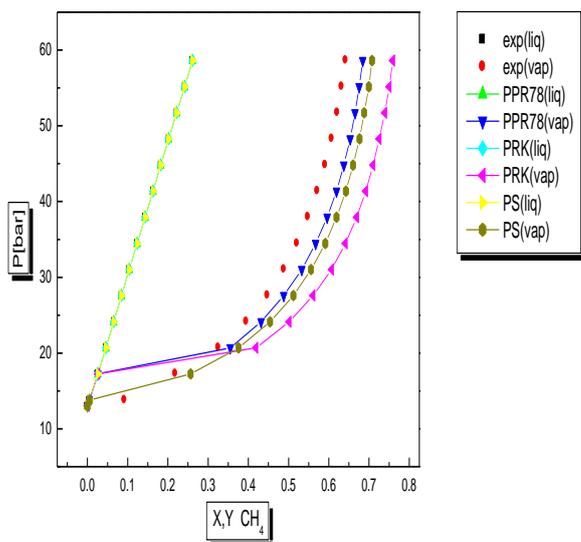
- CH<sub>4</sub> – hydrocarbure



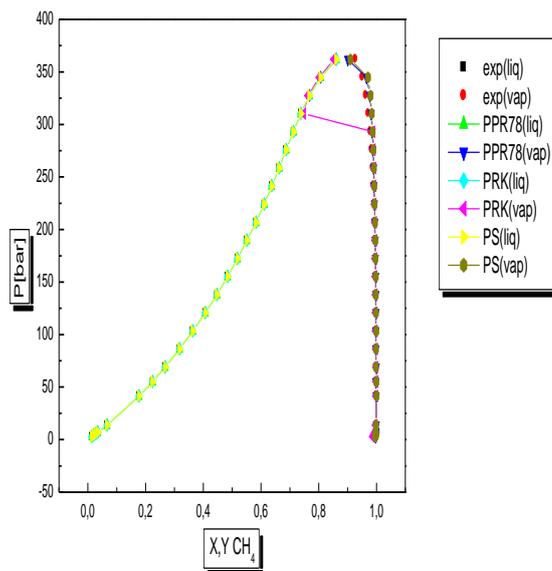
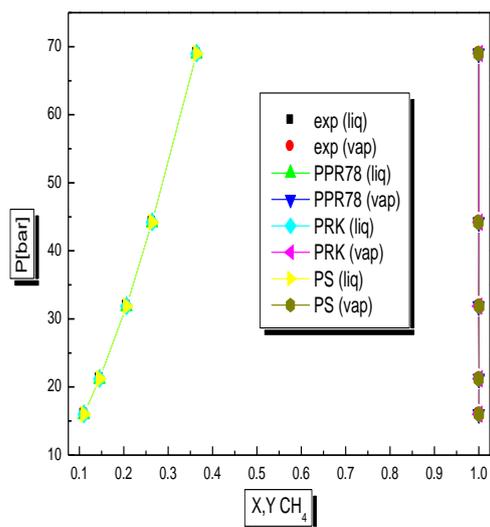
(a1) Système : CH<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à T=187,43 K



(a2) Système : CH<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à T=277,59 K

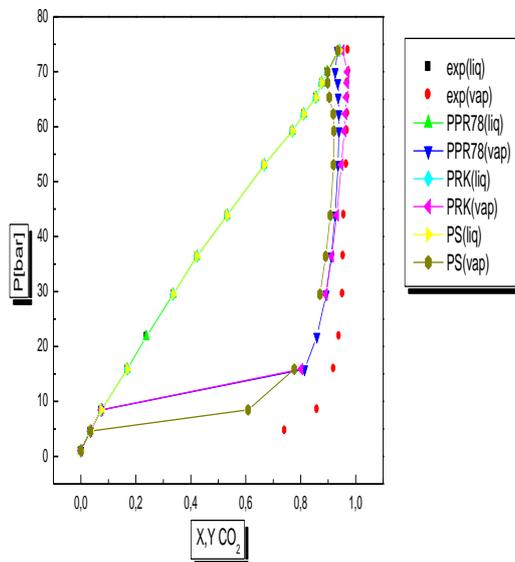


(a3) : Système :  $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$  à  $T=310,93\text{ K}$

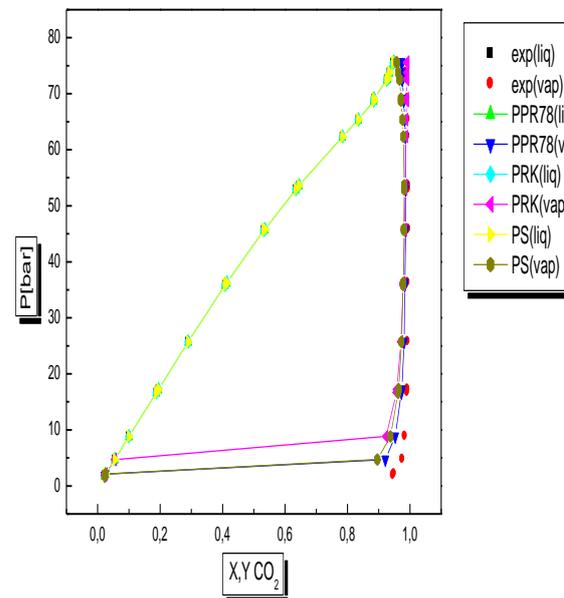


(a5) : Système :  $\text{CH}_4\text{-n-C}_{10}\text{H}_{22}$  à  $T=244,26\text{ K}$

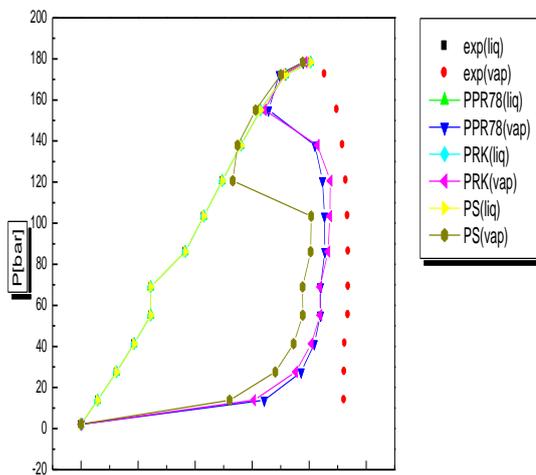
- CO<sub>2</sub> – Hydrocarbure



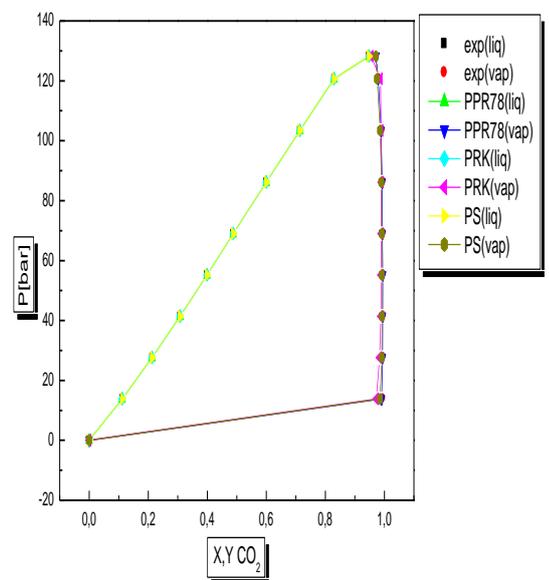
(b1) : Système : CO<sub>2</sub>-n-C<sub>3</sub>H<sub>12</sub> à T=311,04 K



(b2) : Système : CO<sub>2</sub>-n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> à 310,65 K

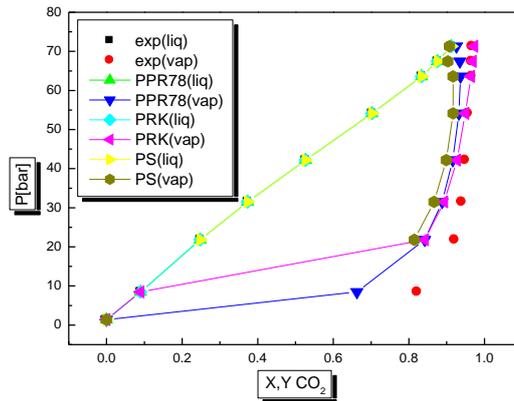


(b3) Système : CO<sub>2</sub>-n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> à T=477,59 K



(b4) : Système : CO<sub>2</sub>-n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> à T=344,26 K

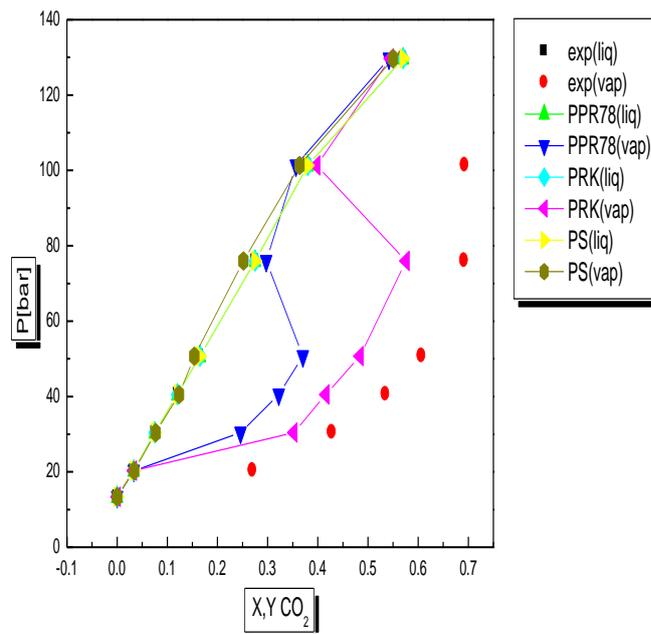
- Les hydrocarbures ramifiés



(c) : Système :  $\text{CO}_2\text{-iso-C}_5\text{H}_{12}$  à  $T=310,93\text{ K}$

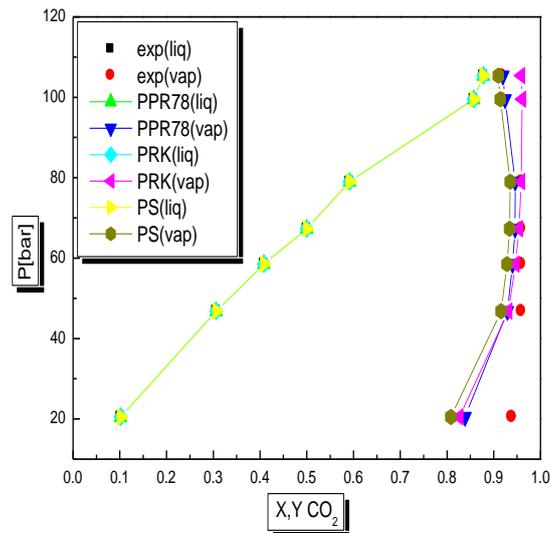
- Les hydrocarbures cycliques

- $\text{CO}_2$  – Hydrocarbure non-ramifié



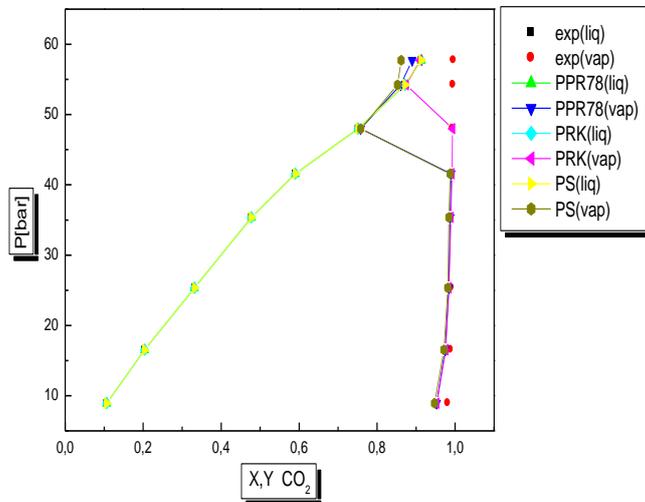
(e) : Système :  $\text{CO}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$  à  $T=473,15\text{ K}$

- $\text{CO}_2$  – Hydrocarbure ramifié

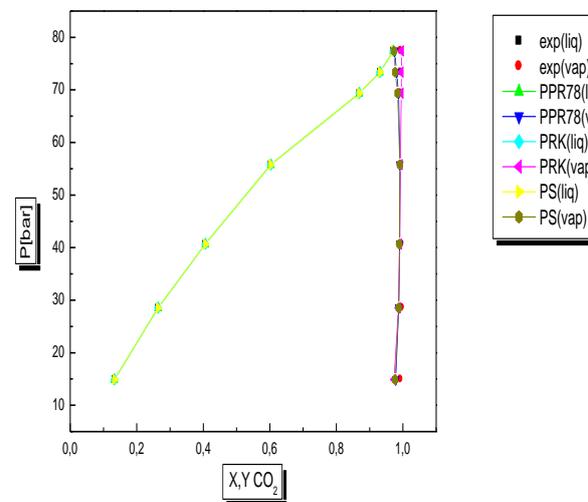


(f) : Système : CO<sub>2</sub> – Méthyle-cycloPentane à T= 333,15 K

- Les hydrocarbures aromatiques
  - CO<sub>2</sub> - Hydrocarbure aromatiques



(d1) Système : CO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> à T=298,15 K



(d2) : Système : CO<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> à T=311,26

**Figure 5.11: Equilibre liquide-vapeur pour différents types de systèmes d'hydrocarbures (a: linéaires, b: ramifiés, c: cycliques, d: aromatiques)**

Les résultats montrent que pour tous les systèmes considérés, les courbes ont la forme typique des courbes de rosée et de bulle (fuselée), ce qui démontre la fiabilité des modèles utilisés et justifie l'initiative prise d'étendre le caractère prédictif aux équations RK et RKS. Il est aussi constaté que l'écart entre les données mesurées et

calculées augmente lorsque la température du mélange augmente et ce pour pratiquement toutes les équations d'état utilisées. Aussi il peut être noté que l'écart entre les données expérimentales et calculées diminue lorsque le paramètre d'interaction binaire tend vers le zéro et ce pour la majorité des systèmes.

Pour examiner la fiabilité de tous les modèles PPR78, PRK et PRKS, une comparaison est donnée en termes de la moyenne de la déviation relative absolue (MDRA), comme montré par le tableau suivant:

**Tableau 5.18: Comparaison de la précision des différents modèles pour les différents systèmes**

Système	Température (K)	MDRA par PR78	MDRA par RKS	MDRA Par RK
Méthane- Propane	187,43	<b>0.0148</b>	0.2611	0.2627
	277,59	0.0972	<b>0.0538</b>	0.0924
	310,93	0.1876	<b>0.1763</b>	0.2999
CO <sub>2</sub> - Décane	477,59	0.1268	0.2211	<b>0.1262</b>
Méthane- Décane	244,26	0.000760	<b>0.00072</b>	0.00114
	310,93	<b>0.00357</b>	0.00394	0.0298
CO <sub>2</sub> - Benzène	298,15	0.0669	0.0735	<b>0.0322</b>
CO <sub>2</sub> - Iso Pentane	310,93	<b>0.0554</b>	0.0579	0.1185
CO <sub>2</sub> - Toluène	311,26	0.00977	0.0116	<b>0.00640</b>
CO <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	473,15	0.3993	0.5445	<b>0.2649</b>
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	311,04	0.1645	<b>0.1441</b>	0.1572
CO <sub>2</sub> - n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	310,65	<b>0.1027</b>	0.1085	0.1461
CO <sub>2</sub> - méthyle cyclopentane	333,15	<b>0.0275</b>	0.0401	0.0368

D'après ces résultats il peut être constaté qu'en général les résultats issus des modèles sont raisonnables et sont assez proches des valeurs expérimentales pour certains systèmes et à certaines températures. Il est aussi encourageant de constater que les modèles prédictifs nouvellement introduits dans ce travail donnent aussi des précisions du même ordre de grandeur que le PPR78.

#### 5.4.1b Nouveaux groupes avec les paramètres d'interaction calculés

Afin d'élargir la matrice des paramètres d'interaction, de nouveaux constituants ont été considérés renfermant de nouveaux groupes où dans ce travail trois ont été introduits et son : O, N et S, donnant donc au total un ensemble de 15 groupes dont les paramètres d'interaction sont disponibles pour le calcul de  $k_{ij}$ . Le tableau 5.19 suivant montre les constituants considérés ainsi que leur décomposition en groupes élémentaires.

**Tableau 5.19: Nouveaux groupes élémentaires**

Constituant	Décomposition des groupes élémentaire
ACETATE DE METHYL(CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> )	$CH_3 - C - O - O - CH_3$ (2 CH <sub>3</sub> +1C+2O)
ETHYL ETHER(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	$CH_3 - O - CH_3$ (2 CH <sub>3</sub> +1O)
N <sub>2</sub>	$N - N$ (2N)
CO	1C+1O
ACETONE	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c}    \\ O \end{array}}{C} - CH_3$ 2CH <sub>3</sub> +1O+1C
COS	1C+1O+1S
H <sub>2</sub> S	2H+1S
H <sub>2</sub> O	2H+1O

Des systèmes binaires dont les données d'équilibre liquide-vapeur t rapportées dans la littérature, ont été considérés dans la fonction objective dont la minimisation par le biais de la méthode basée sur l'algorithme génétique et décrite dans le chapitre 4, a donné les paramètres d'interaction pour ces groupes. Ces systèmes binaires sont montrés dans le tableau 5.20 suivant :

**Tableau 5.20: Systèmes binaires renfermant les nouveaux groupes**

Système
Ethane-Acétate de méthyle
Ethane – Ethyle éther
N <sub>2</sub> - Ethane
N <sub>2</sub> -Propane
N <sub>2</sub> -Iso pentane
CO- Ethane
Ethane -Acétone
CH <sub>4</sub> -COS
N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>
N <sub>2</sub> -CO
COS-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S
H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O

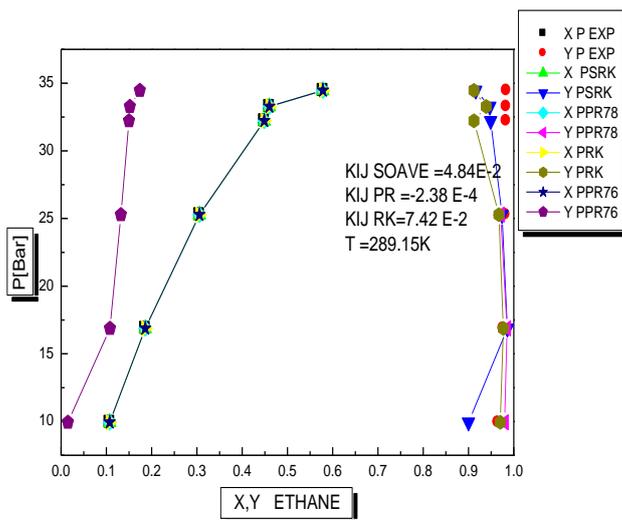
Les nouveaux paramètres d'interaction obtenus pour le calcul du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  pour les nouveaux groupes sont montrés sur le tableau 5.21 suivant:

**Tableau 5.21: paramètres d'interaction calculés pour les nouveaux groupes**

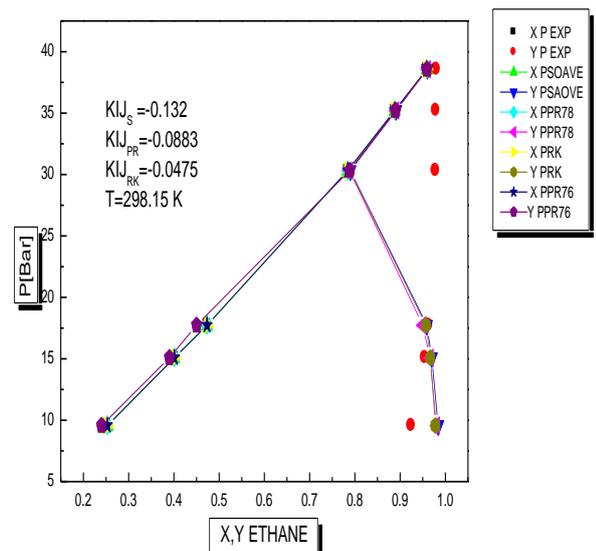
\* (Disponible [19-22])

	C	N	O	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
C	0	/	/	/	/	/	/
N	A=120.979 B=181.1645	0	/	/	/	/	/
O	A=125.037 B=59.985	A=49.288 B=121.5303	0	/	/	/	/
S	A=106.3 B=65.2	A=133.98 B=24.313	A=137.953 B=254.5956	0	/	/	/
CH <sub>3</sub>	A = 410.* B = 900.*	A=11.63 B=43.0245	A=145.058 B=40.1027	A=268.169 B=88.089	0	/	/
CH <sub>2</sub>	A = 120.* B = 320.*	A=266.14 B=101.817	A=118.343 B=267.207	A=203.285 B=76.10776	/	0	/
CH <sub>4</sub>	A = 701.* B = 50.37*	A=318. B=231.5	A=-12.8 B=122.	A=250. B=256.	/	/	0

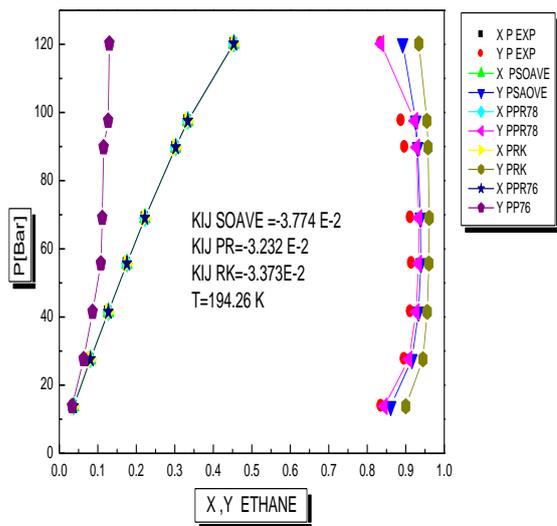
Ces paramètres d'interaction ont été utilisés pour le calcul des équilibres de phases liquide-vapeur pour les systèmes montrés par le tableau 5.21, utilisant les modèles prédictifs: PPR76, PPR78, PRK et PRKS. Les résultats sont montrés sur les figures suivantes:



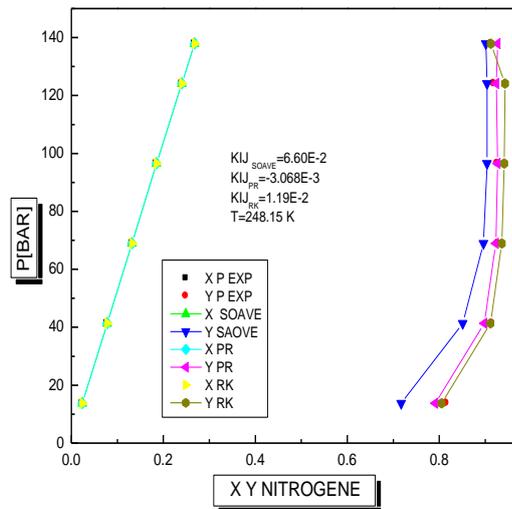
a) Ethane-Acétate de Méthyle, T=298.15 K



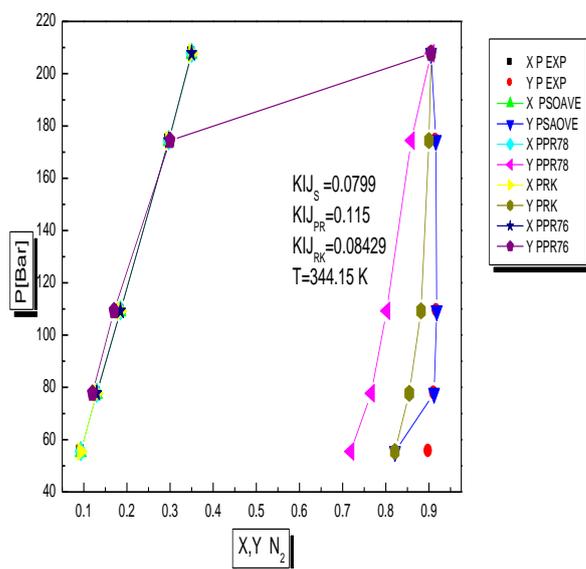
b) Ethane – Ethyl Ether, T=298.15 K



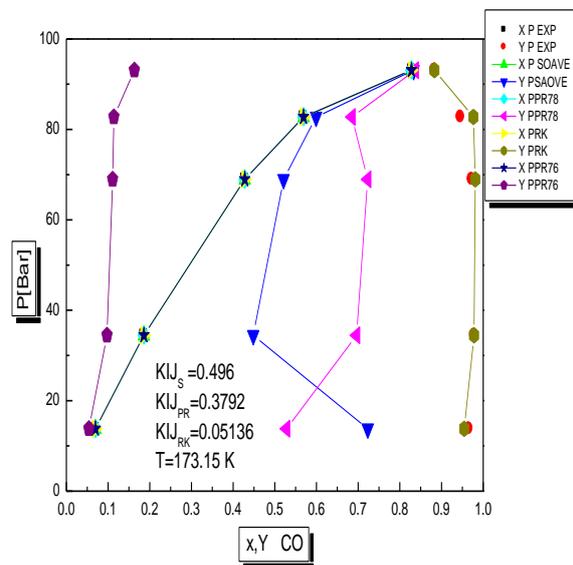
c) N<sub>2</sub> -ETHANE, T=194.26K



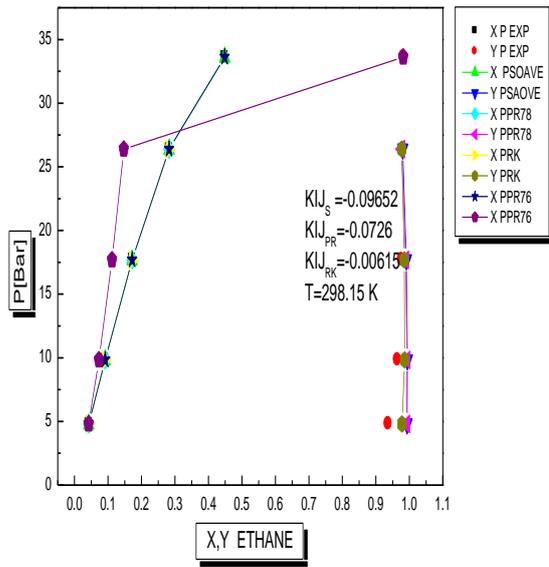
d) N<sub>2</sub> PROPANE, T=248.15



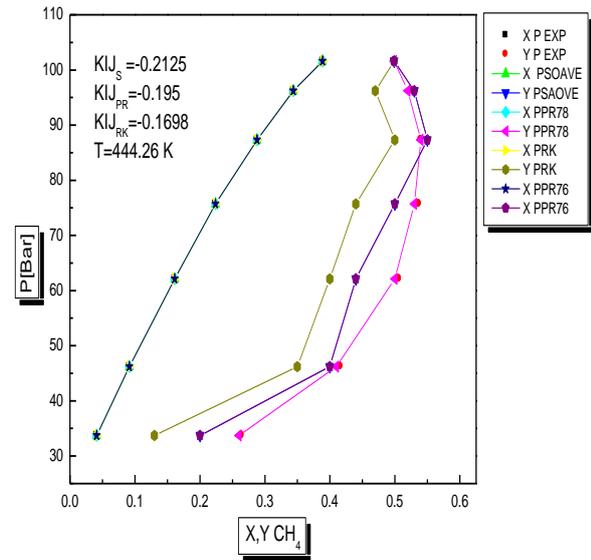
e) N<sub>2</sub>-ISO Pentane, T= 344.15 K



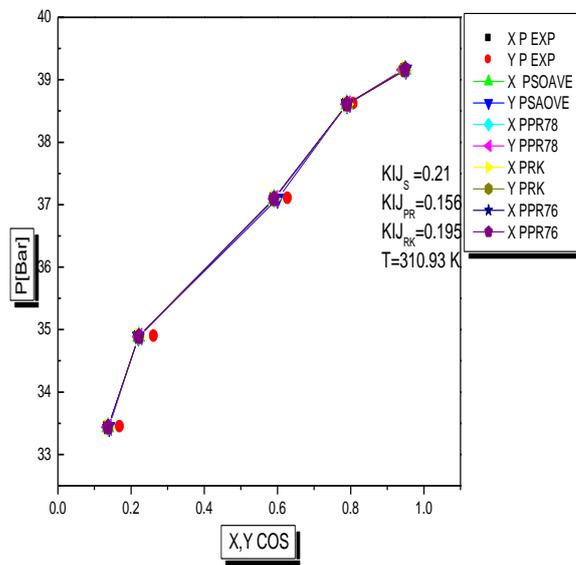
f) CO-Ethane, T=173.15K



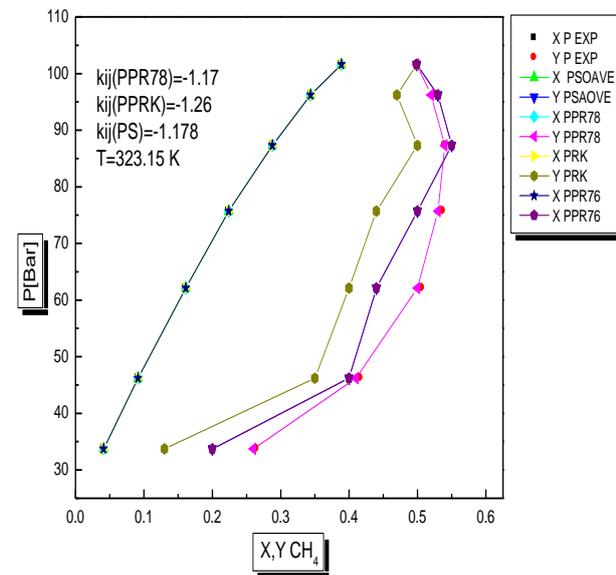
**g) Ethane-Acetone, T=298.15 K**



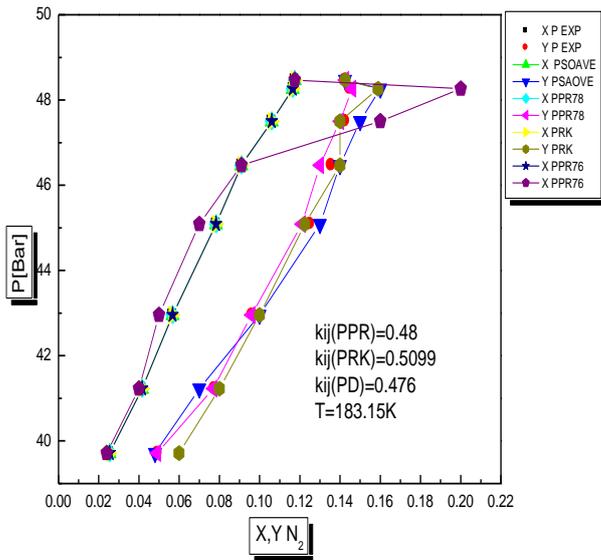
**h) H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, T=444.26 K**



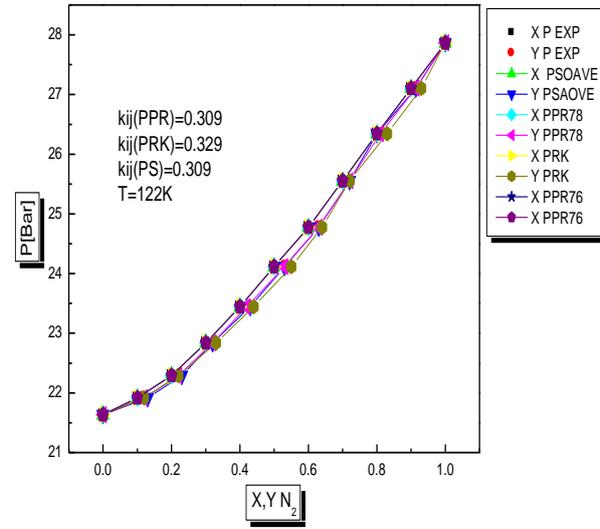
**i) COS-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, T=310.93 K**



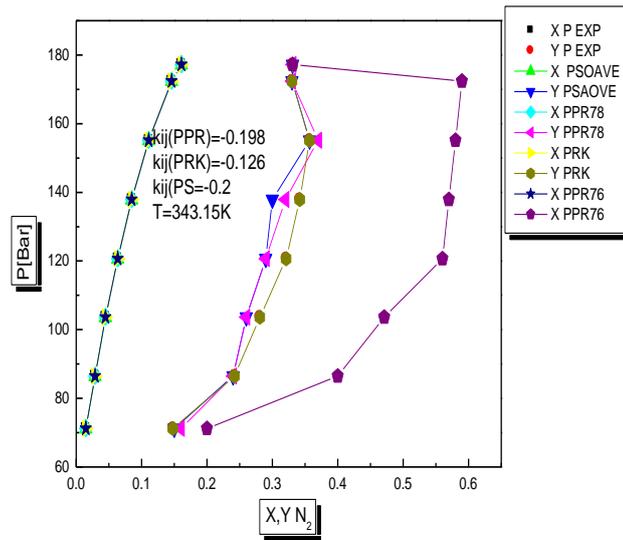
**j) CH<sub>4</sub>-COS, T=323.15K**



k)  $N_2-CH_4, T=183.15K$



l)  $N_2-CO, T=122K$



n)  $N_2-H_2S, T=343.15K$

Figure 5.12: Equilibre liquide-vapeur pour différents nouveaux systèmes

**Tableau 5.22 : La valeur du  $k_{ij}$  pour les systèmes étudiés**

Système	$k_{ij}$ (PPR76)	$k_{ij}$ (PPR78)	$k_{ij}$ (PRK)	$k_{ij}$ (PS)	$k_{ij}$ [60]
<b>Ethane-Acétate de Méthyle</b> T =289.15K	8.758E-2	-2.38 E-4	7.42 E-2	4.84E-2	0.089
<b>Ethane – Ethyle Ether</b> T=298.15 K	-0.0963	-0.0883	-0.0475	-0.132	0.0141
<b>N<sub>2</sub> –Ethane</b> T=194.26 K	-1.84E-2	-3.232 E-2	-1.84E-2	-3.774 E-2	0.078
<b>N<sub>2</sub> Propane</b> T=290 K	-0.2066	0.011825	0.03657	0.09326	1.1748
<b>N<sub>2</sub>-Iso Pentane</b> T=344.15 K	0.4156	0.115	0.08429	0.0799	0.0922
<b>CO-Ethane</b> T=173.15 K	0.0284	0.3792	0.05136	0.496	0.054
<b>Ethane-Acétone</b> T=298.15 K	0.0113	0.0726	0.00615	0.09652	0.1301
<b>CH<sub>4</sub>-COS</b> T=323.15 K	-1.62	-1.17	-1.26	-1.178	-0.007
<b>N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub></b> T=183.15 K	PPR76)=0.65	0.48	0.5099	0.476	0.0311
<b>N<sub>2</sub>-CO</b> T=122K	0.4076	0.309	0.329	0.309	0.9744
<b>COS-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b> T=355.37 K	0.23	0.1922	0.152	0.186	0.0784
<b>N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S</b> T=343.15 K	-0.222	-0.198	-0.126	-0.2	0.1696
<b>H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O</b> T=444.26 K	-0.23	-0.195	-0.1698	-0.2125	0.010

Pour examiner la précision de chaque modèle les MDRA ont été calculées et comparées, comme le montre le tableau 5.23 suivant:

**Tableau 5.23: Comparaison des différents modèles prédictifs utilisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes pour les équilibres liquide-vapeur**

SYSTEME	MDRA MODELE (PSOAVE-VW)	MDRA MODELE (PPR78-VW)	MDRA MODEL E (PRK- VW)	MDRA MODELE (PPR76- VW)
1) N2 Ethane	<b>0.0276</b>	0.0347	0.0508	0.56
2) N2 Propane	0.0454	<b>0.0126</b>	0.0167	0.6
3) N2 Iso pentane	<b>0.0427</b>	0.1227	0.3825	0.76
4) CO-Ethane	0.4643	0.26528	<b>0.0222</b>	0.555
5) Ethane-Ethyle Ether	0.7724	0.6075	<b>0.0282</b>	0.678
6) Ethane-Acétone	0.0273	0.2600	<b>0.0194</b>	0.99
7) Ethane-Acétate de Méthyle	<b>0.00385</b>	0.004239	0.00566	0.789
8) H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O	<b>0.000967</b>	0.0731	0.0588	0.987
9) COS-Propane	<b>0.0121</b>	0.0186	0.024	0.976
10)CH <sub>4</sub> -COS	0.012	<b>0.0111</b>	0.05	0.356
11)N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	0.03	0.005	0.07	0.665
12)N <sub>2</sub> -CO	0.04	<b>0.004</b>	0.06	0.567
13) N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S	<b>0.034</b>	0.056	0.05	0.657

D'après les résultats montrés dans le tableau ci dessus, les équations PRKS et PRK ont donné des résultats de la même précision sinon mieux que l'équation PPR78, ce qui justifie encore une fois leur introduction et utilisation, contrairement à l'équation PPR76 d'où la justification de l'extension de l'équation de Peng-Robinson pour donner PPR78. Les résultats sont aussi encourageants pour élargir encore plus la matrice des paramètres d'interaction de groupes pour le calcul du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$ .

#### 5. 4.2 Modélisation des équilibres solide-liquide

La même approche que celle utilisée pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur a encore été reprise pour le cas des équilibres solide-liquide. Les nouveaux groupes impliqués sont montrés dans le tableau 5.24 suivant:

**Tableau 5.24: Composés solides renfermant de nouveaux groupes**

Constituants	Groupes élémentaires
BA (Acide Benzoïque)	C, O, OH, C <sub>ar</sub> , C <sub>ar</sub> H
PCP-(Penta Chloro Phénol)	C <sub>ar</sub> , Cl, OH
HCB- (Hexa Chloro Benzène)	Cl, C <sub>ar</sub>
AN(Anthracène)	CH <sub>3</sub> , C <sub>ar</sub>
PH(Phénanthrène)	C <sub>ar</sub> , C <sub>ar</sub> H
HMB (Hexa Méthyle Benzène)	CH <sub>3</sub> , C <sub>ar</sub>
CO <sub>2</sub>	C, O

La même procédure que le cas précédent a été utilisée pour le calcul des paramètres d'interaction des nouveaux groupes impliqués ci-dessus, dont les valeurs sont montrées par le tableau suivant 5.25.a ,5.25.b:

**Tableaux 5.25a): paramètres d'interaction des nouveaux groupes pour les composés solides**

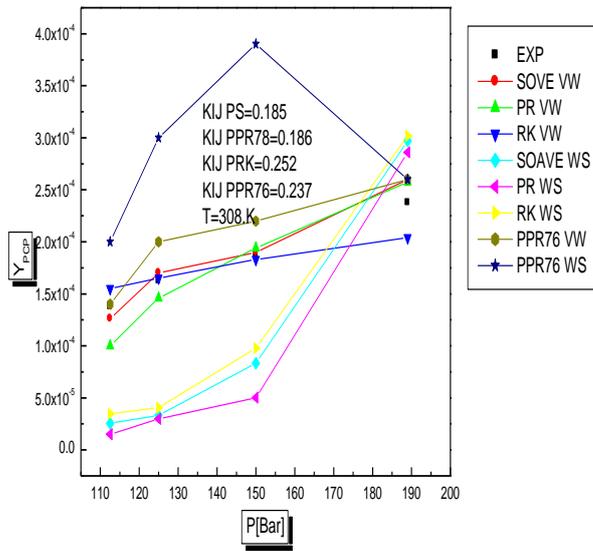
	C <sub>ar</sub>	C <sub>ar</sub> H	C	O	OH
C <sub>ar</sub>	0	/	/	/	/
C <sub>ar</sub> H	A= -13.38* B=20.25*	0	/	/	
O	A=79.61 B=-326.	A=125.037 B=59.985	0	/	/
OH	A=50. B=226.	A=965.3 B=666.3	A=637. B=23.	0	/
Cl	A=39600. B=-230.	A=929. B=-9909.	A=137. B=937.	A=737. B=4987.	0

**Tableaux 5.25.b): paramètres d'interaction des nouveaux groupes pour les composés solides**

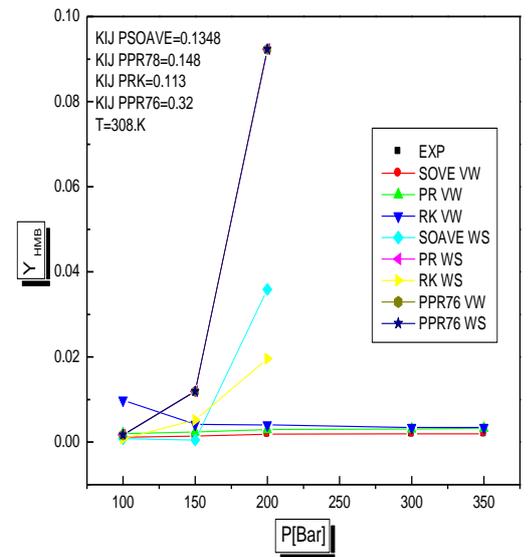
	C <sub>ar</sub>	C	O	OH	Cl
C <sub>ar</sub>	0	/	/	/	/
C	A=79.61* B=-326*	0	/	/	
O	A=129. B=-298.	A=125.037 B=59.985	0	/	/
OH	A=25. B=500.	A=36.3 B=56.3	A=637. B=23.	0	/
Cl	A=150. B=-907.	A=665.3 B=-66.3	A=137. B=937.	A=737. B=4987.	0

\* (Disponible [19,20,21,22])

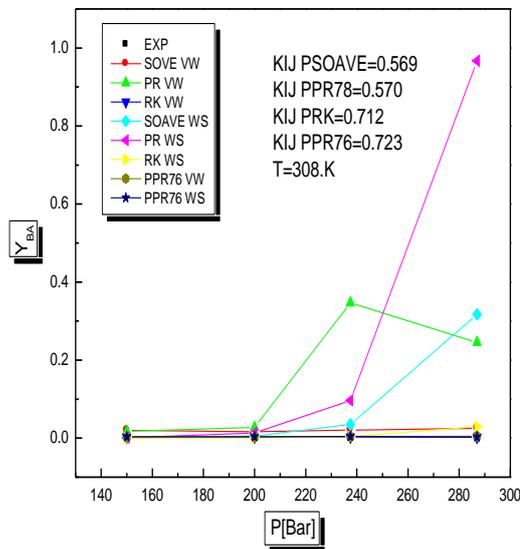
L'utilisation de ces paramètres d'interaction pour le calcul du  $k_{ij}$  et son utilisation dans les différents modèles prédictifs a donné les résultats suivants :



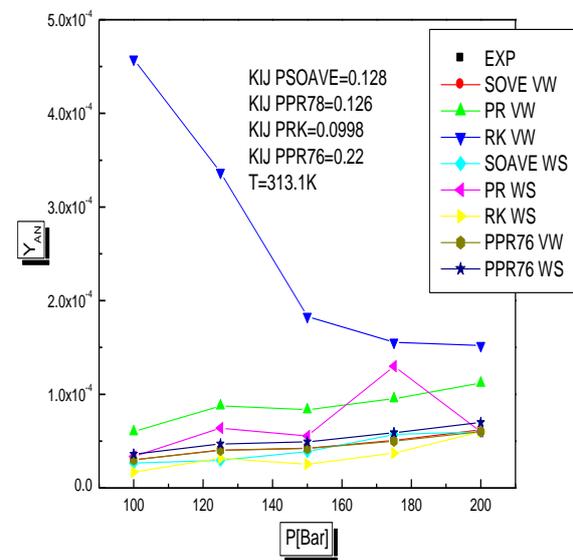
a) Système (PCP) - CO<sub>2</sub>T=308. K



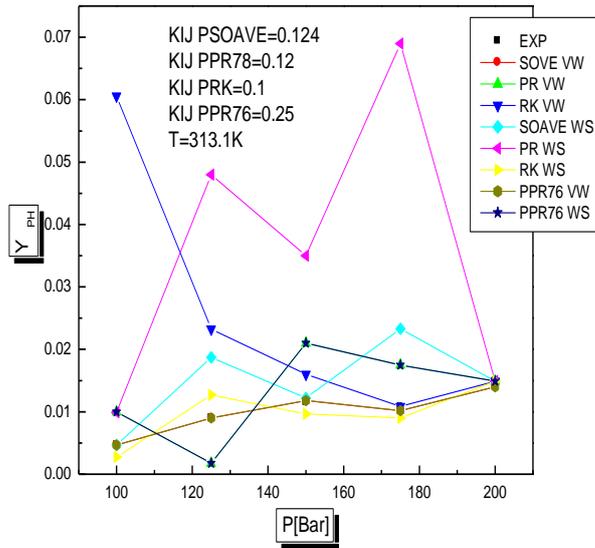
b) Système (HCB) - CO<sub>2</sub>,T=308. K



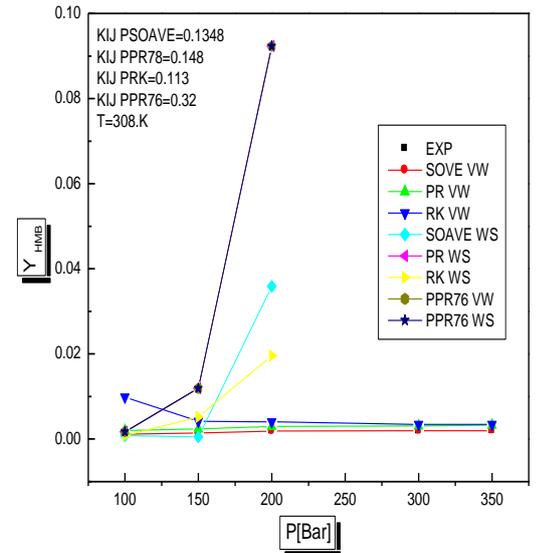
c) Système BA - CO<sub>2</sub>T=308. K



d) Système AN- CO<sub>2</sub> T=313. 1K



e) Système PH- CO<sub>2</sub>T=313. 1K



f) Système HMB- CO<sub>2</sub>T= 308.K

**Figure 5.13: Solubilité de composés organiques binaires dans le CO<sub>2</sub> supercritique utilisant les modèles prédictives PPR76-VDW,PPR78-VDW,PRK-VDW,PS-VDW , PPR76-WS,PPR78-WS,PRK-WS,PS-WS.**

Pour ce cas de l'équilibre solide-liquide, il faut noter que deux règles de mélange ont été utilisées: celle de type van der Waals (VDW) et celle de Wong-Sandler (WS). La comparaison entre la précision des différents modèles est montrée dans le tableau suivant 5.26:

**Tableau 5.26: Comparaison des différents modèles prédictifs utilisant les nouveaux paramètres d'interaction de groupes pour les équilibres solide-liquide**

MDAR	PPR78 - VDW	PRK- VDW	PS- VDW	PPR78 -WS	PRK- WS	PS - WS	PPR76- VW	PPR76- WS
Système BA- CO <sub>2</sub>	0.0632	>1	<b>0.06</b>	0.12	0.084	0.32	0.078	0.09
Système PCP- CO <sub>2</sub>	0.086	0.077	<b>0.0590</b>	0.66	0.56	0.603	0.7	0.55
Système HCB- CO <sub>2</sub>	0.00001	0.0002	<b>0.00001</b>	>1	>1	>1	0.0008	0.09
Système AN- CO <sub>2</sub>	0.98	>1	<b>0.0120</b>	0.12	0.84	0.32	0.06	0.3
Système PH- CO <sub>2</sub>	0.83	>1	<b>0.0280</b>	>1	>1	0.49	0.05	0.07
Système HMB- CO <sub>2</sub>	0.50	0.72	<b>0.018</b>	>1	>1	0.55	0.07	0.6

Pour ce cas aussi d'après les figures et le tableau ci-dessus, les résultats sont raisonnables aussi bien pour le modèle PPR78 que ceux nouvellement introduits : PPR76, PRK, PRKS. Aussi il peut être constaté pour les solutés organiques PH, AN, HMB dans le CO<sub>2</sub> supercritique qu'une grande valeur de  $k_{ij}$  conduit à de meilleurs résultats. Le modèle RKS-VDW semble être le plus fiable par rapport aux autres. Ceci est aussi valable pour les autres solutés organiques (BA, PCP et HCB).

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

A travers cette étude, l'importance et la complexité de la modélisation des procédés faisant intervenir des procédés à haute pression ont été mises en évidence. Elle est basée sur différentes équations d'état auxquelles sont associées différentes règles de mélange.

Les résultats obtenus ont bien montré la difficulté qui apparaît assez souvent pour ce genre de systèmes et qui est celle relative au choix de la combinaison Equation d'état-Règle de mélange, la plus adéquate. Ceci a donc suggéré l'examen de différents systèmes de différentes natures et structures pour tester différentes combinaisons d'équations d'état et de règles de mélange, ce qui a permis d'aboutir à des conclusions assez utiles pour le calcul des procédés, en confirmant la fiabilité des équations cubiques et les règles de mélange de type de van der Waals (quadratiques).

Les équations d'état font intervenir un paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  qui n'est pas toujours disponible et dont l'influence sur la précision des données d'équilibre de phases a été démontrée dans ce travail. Par conséquent une approche basée sur le concept de contribution de groupes a été utilisée d'abord pour le modèle PPR78, pour être ensuite étendue aux autres équations d'état PPR76, PRK et PRKS, leur conférant donc un caractère prédictif.

Toujours dans cette perspective de développer plus cette approche, de nouveaux systèmes ont été considérés afin d'impliquer de nouveaux groupes élémentaires et ainsi élargir la matrice de paramètres d'interaction, pour le calcul des équilibres liquide-vapeur et liquide-solide. Une méthode d'optimisation basée sur l'algorithme génétique a été utilisée pour le calcul des nouveaux paramètres d'interaction, mettant en évidence les capacités de cet algorithme.

La comparaison entre les résultats du présent travail et ceux rapportés dans la littérature est encourageante et les nouveaux modèles basés sur la méthode de contribution des groupes a conduit à des résultats assez précis.

Ce travail ouvre aussi de grandes perspectives, vu que les procédés à haute pression sont en plein développement et mettent en jeu de plus en plus des fluides

supercritiques qui ont montré de grandes possibilités d'application tels que l'extraction supercritique qui a bien pénétré certains secteurs industriels clés comme les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires.

Par conséquent il serait très important de considérer un très grand nombre de systèmes afin d'élargir la matrice des paramètres d'interaction pour d'autres groupes élémentaires et ainsi généraliser l'approche de contribution des groupes pour impliquer aussi un plus grand nombre d'équations d'état.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].H.Bezaze ,Modélisation des équilibres de phase à haute pression ,mémoire de magister,Université de Constantine 2004, Algérie
- [2] N. Kaddour Hemissi, Contribution à l'étude de l'enveloppe de phase de quelques composés d'huile essentielle au voisinage du CO<sub>2</sub> supercritique, mémoire de magister, Université de Chlef, 2007, Algérie.
- [3] NOYORI,R. Supercritical Fluids,Chem.Rev.,99,1995.
- [4] LIONG,WELLS,and FOSTER,J. Supercritical Fluids 4,91.CATCHPOLE and KING,Ind,Eng,Chem.Research,33,1991.
- [5] L. BRUSHI, G .TORZO, Physics letters, vol 98 A,n° 4-5 ,oct 1983.
- [6] J. Vidal, Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie Pétrolière, Edition Technip, Paris, 1997.
- [7]Fabien Rivollet, 'ETUDE DES PROPRIETES VOLUMETRIQUES (PVT)D'HYDROCARBURES LEGERS (C1-C4), DU DIOXYDE DE CARBONE ET DE L'HYDROGENE SULFURE 'Thèse du Doctorat en sciences , l'Ecole des Mines de Paris (2005).
- [8] H-S.Lee et al,Fluid phase equilibria167(2000)131-144.
- [9]L.Ashour et al, Representation of solif supercritical fluid phase equilibria using a cubic equation of state, Fluid phase equilibria167(2000) 41-61.
- [10]J .Vidal,Ch.Lermite,les règles de mélange appliquées aux équations d'état,revue de l'institut francais du pétrole,vol 43N1,Janvier1988.
- [11]Vidal,mixing rules and excess properties in cubic equation of state,chem.eng.sci33(1978) 787-791 .
- [12] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Liquids and Gases, McGraw-Hill, NewYork, 1988.
- [13] Vidal ,Equation of state,reworking old forms,fluid phase equilibria , 13(1983),15-33.
- [14]Redlich ,Kwong,on the thermodynamics .V.an equation of state.fugacities of gaseous solutions,chem.rev,44(1970),223-244.
- [15]G.Soave et al,J of Supercritical fluids19(2000),19-24.

- [16] Soave, equilibrium constants from a modified RK equation of state, *Chem. Sci.*, 27(1972), 1197-1203.
- [17] Peng, D-Y. Robinson, a new two constants equation of state, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* (1976), 15, 59-64.
- [18] G. Raabe et al, Phase equilibria in the system nitrogen-ethane and their prediction using cubic equation of state with different types of mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 222-223(2004) 3-9.
- [19] J.-N. Jaubert, F. Mutelet, *Fluid Phase Equilibria*, 24 (2004) 285-304.
- [20] J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, J.P. Corriou, *Fluid Phase Equilibria*. 237 (2005) 193-211. [21] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet, *Fluid Phase Equilibria*. 243 (2006) 9-28.
- [22] S. Vitu, et al, *J. Supercrit. Fluids* 44(2008), 155-163.
- [23] G. Madras et al, 'Modeling the Solubilities of high molecular weight n-Alkanes in supercritical carbon dioxide', *Fluid phase equilibria* 225 (2004) 59-62.
- [24] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, *AIChE J.* 38 (5) (1992) 671-680.
- [25] H. Orbey, S.I. Sandler, D.S.H. Wong, *Fluid Phase Equilib.* 85(1993) 41-54.
- [26] H. Orbey, S.I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* 132 (1-2) (1997) 1-14.
- [27] S. Guha, G. Madras, 'Solubility of binary and ternary organics solute in supercritical carbon dioxide', *Fluid phase equilibria* 187-188(2001) 255-264.
- [28] J.M. Prausnitz, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria* P.T.R., New Jersey 07632, 1986.
- [29] Guo-Tang Liu -Kunio Nagahama, *J. Supercritical fluids* 9 'Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids' (1996) 152-160.
- [30] G. Madras et al, 'Modeling the Solubility of the fatty acids in supercritical carbon dioxide', *Fluid phase equilibria* 209(2003) 207-213.
- [31] P.-L. Penolo et al, phase equilibria of palmitic acids in supercritical carbon dioxide', *Brazilian journal of chemical engineering* vol 26 Mars 2009.
- [32] J.-Z. Yin et al, Analysis of the operation conditions of supercritical fluid extraction of seed oil, *Separation Purification Technology*, 43(2005) 163-167.
- [33] Qunsheng Li et al, Solubility solutes in supercritical carbon dioxide with cosolvents, *fluid phase equilibria* 207, (2003) 183-192.
- [34] A. Péneloux, W. Abdoul, E. Rauzy, *Fluid Phase Equilib.* 47 (1989) 115-132.
- [35] W. Abdoul, E. Rauzy, A. Péneloux, *Fluid Phase Equilib.* 68 (1991) 47-102.
- [36] J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* 210 (2003) 161-173.
- [37] J.P. Novak, J. Matous, J. Pick, *Liquid-Liquid Equilibrium*, Elsevier, Amsterdam, 1987.

- [38] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (6) (1975)1086–1099.
- [39] J. Vidal, *Chem. Eng. Sci.* 33 (6) (1978) 787–791.
- [40] M.J. Huron, J. Vidal, *Fluid Phase Equilib.* 3 (4) (1979) 255–271.
- [41] M.M. Michelsen, *Fluid Phase Equilib.* 60 (1–2) (1990) 213–219.
- [42] S. Dahl, A. Fredenslund, P. Rasmussen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(8) (1991) 1936–1945.
- [43] B.L. Larsen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.*26 (11) (1987) 2274–2286.
- [44] T. Holderbaum, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* 70 (2–3) (1991)251–265.
- [45] H.K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, J.Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (10) (1991) 2352–2355.
- [46] C. Boukouvalas, N. Spiliotis, P. Coutosikou, N. Tzouvaras, D. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 92 (1994) 75–106.
- [47] E.C. Voutsas, C.J. Boukouvalas, N.S. Kalospiros, D.P. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 480–487.
- [48]Belkacem Sid,Optimisation topologique des structures par algorithmes génétiques,thèse du Doctorat , L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD ET L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ , Spécialité : Sciences pour l'ingénieur 2006.
- [49]P.Alloto et al,Sthocastic algorithms in electromagnetic optimization,IEEE Trans.Magn,vol 34,N 5,PP(3674-3684)1996.
- [50]Omessaad HAJJI , contribution au developpement de methodes d'optimisation stochastiques. application a la conception des dispositifs électrotechniques, thèse du doctorat, l'université des sciences et technologies de lille , 2003.
- [51] C.L Bridges and D.E Goldberg. An analysis of reproduction and crossover in a binary-coded genetic algorithm. In *Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithm.* ICGA, 1987.]
- [52] D.E Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning.* Reading MA Addison Wesley, 1989.
- [53] D.E Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning.* Reading MA Addison Wesley, 1989.
- [54] D.E Goldberg. Real-coded genetic algorithms, virtual alphabets and blocking. *Complex Systems*, 5:139--167, 1991.
- [55] A.H Wright. Genetic algorithms for real parameter optimization. In *Proceeding of the Foundation Of Genetic Algorithms.* FOGA, 1991.
- [56] Z Michalewicz and C.Z Janikov. Handling constraints in genetic algorithms. In *Proceedings of the Fourth International Conference on Genetic Algorithm.* ICGA, 1991.].

- [57] C.L Bridges and D.E Goldberg. An analysis of multipoint crossover. In *Proceedings of the Foundation Of Genetic Algorithms*. FOGA, 1991.
- [58] L.J Fogel, A.J Owens, and M.J Walsh. *Artificial Intelligence Through Simulated Evolution*. Wiley and sons. NY, 1966
- [59] Ibrahim El emery et al, Toward using GA for solving Non linear equation systems, world appl SC, J5(3):282-289, 2008.
- [60] H. Knapp, R. Doring, L. Oellrch, U. Plocker, J.M. Prausnitz, Vapor –liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, chemistry data series DECHEMA, volVI 1982.

# **ANNEXES**

### Exemple de calcul de $k_{ij}$

Le calcul d'un coefficient d'interaction binaire ( $k_{ij}$ ) par la méthode de PPR78 est une opération relativement simple. Prenons l'exemple de système binaire Propane (1) – n - Butane (2). Calculons  $k_{12}$  à la température  $T = 303,15$  K. On peut diviser l'opération en cinq tâches :

➤ Tâche 1 : Décomposition des molécules en groupes élémentaires.

Le constituant 1 ( $C_3H_8$ ) est constitué de deux groupes 1 ( $CH_3$ ), 1 groupe 2 ( $CH_2$ ) et 0 groupe 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Le nombre total de groupes présents dans la molécule 1 est donc  $N_{g1} = 3$ .

Le constituant 2 (n - Butane) est constitué de 2 groupes 1 ( $CH_3$ ), 2 groupe 2 ( $CH_2$ ) et 0 groupe 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Le nombre total de groupes présents dans la molécule 2 est  $N_{g2} = 4$ .

➤ Tâche 2 : Calcul des paramètres  $\alpha$ .

La fraction de la molécule 1 occupée par le groupe 1 ( $CH_3$ ) est  $\alpha_{1,1} = \frac{2}{3} = 0,667$

La fraction de la molécule 1 occupée par le groupe 2 ( $CH_2$ ) est  $\alpha_{1,2} = \frac{1}{3} = 0,333$

La molécule 1 ne contient aucun autre groupe, donc :

$$\alpha_{1,3} = \alpha_{1,4} = \alpha_{1,5} = \alpha_{1,6} = \alpha_{1,7} = \alpha_{1,8} = \alpha_{1,9} = \alpha_{1,10} = \alpha_{1,11} = \alpha_{1,12} = 0.$$

La fraction de la molécule 2 occupée par le groupe 1 ( $CH_3$ ) est  $\alpha_{2,1} = \frac{2}{4} = 0,5$

La fraction de la molécule 2 occupée par le groupe 2 ( $CH_2$ ) est  $\alpha_{2,2} = \frac{2}{4} = 0,5$

La molécule 2 ne contient aucun autre groupe, donc:

$$\alpha_{2,3} = \alpha_{2,4} = \alpha_{2,5} = \alpha_{2,6} = \alpha_{2,7} = \alpha_{2,8} = \alpha_{2,9} = \alpha_{2,10} = \alpha_{2,11} = \alpha_{2,12} = 0.$$

➤ Tâche 3 : Calcul du double somme de l'expression 3-2.

On a  $i = 1$  et  $j = 2$ . Le nombre total de groupes définis par notre méthode étant de douze, on a  $N_g = 12$  et la double somme de l'expression 3.2 Peut s'écrire de la façon suivante:

$$DS = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{12} \sum_{l=1}^{12} (\alpha_{1k} - \alpha_{2k})(\alpha_{1l} - \alpha_{2l}) A_{kl} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)}$$

On peut développer cette expression en tenant compte du fait que :

$$\alpha_{1,3} = \alpha_{1,4} = \alpha_{1,5} = \alpha_{1,6} = \alpha_{1,7} = \alpha_{1,8} = \alpha_{1,9} = \alpha_{1,10} = \alpha_{1,11} = \alpha_{1,12} = 0 \text{ et}$$

$$\alpha_{2,3} = \alpha_{2,4} = \alpha_{2,5} = \alpha_{2,6} = \alpha_{2,7} = \alpha_{2,8} = \alpha_{2,9} = \alpha_{2,10} = \alpha_{2,11} = \alpha_{2,12} = 0.$$

On obtient ainsi, pour la double somme, l'expression suivante :

$$DS = -\frac{1}{2} \left[ 2 \times (\alpha_{1,1} - \alpha_{2,1})(\alpha_{1,2} - \alpha_{2,2}) A_{k,l} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{k,l}}{A_{k,l}} - 1 \right)} \right]$$

Or, on sait que, d'une part,  $A_{kl} = A_{lk}$  et  $B_{kl} = B_{lk}$  et d'autre part que les paramètres  $\alpha$  prennent les valeurs suivantes  $\alpha_{1,1} = 0.667$ ,  $\alpha_{1,2} = 0.333$ ,  $\alpha_{2,1} = 0.5$  et  $\alpha_{2,2} = 0.5$ , tous les autres étant nuls. Après regroupement, l'expression de la double somme se réduit donc à :

$$DS = \frac{1}{36} A_{1,2} \left( \frac{298,15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{1,2}}{A_{1,2}} - 1 \right)}$$

Connaissant la température du mélange ( $T = 303,15$  K) est les valeurs des paramètres  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  du modèle PPR78, on peut terminer le calcul de la double somme.

Avec  $A_{1,2} = 748,2$  bar

$A_{2,1} = 748,2$  bar

$B_{1,2} = 1657$  bar

$B_{2,1} = 1657$  bar

On obtient  $DS = 20,36770471$  bar

➤ Tâche 4 : il s'agit maintenant de calculer les valeurs de  $a_i$  et  $b_i$  (avec  $i = 1,2$ ).  
 Pour cela, il suffit de connaître les propriétés critiques et le facteur acentrique de chacun des constituants du mélange.

Propane (1):	$T_{c,1} = 369,8 \text{ K}$	$P_{c,1} = 42,5 \text{ bar}$	$\omega_1 = 0,153$
n - Butane (2):	$T_{c,2} = 425,2 \text{ K}$	$P_{c,2} = 38,0 \text{ bar}$	$\omega_2 = 0,199$

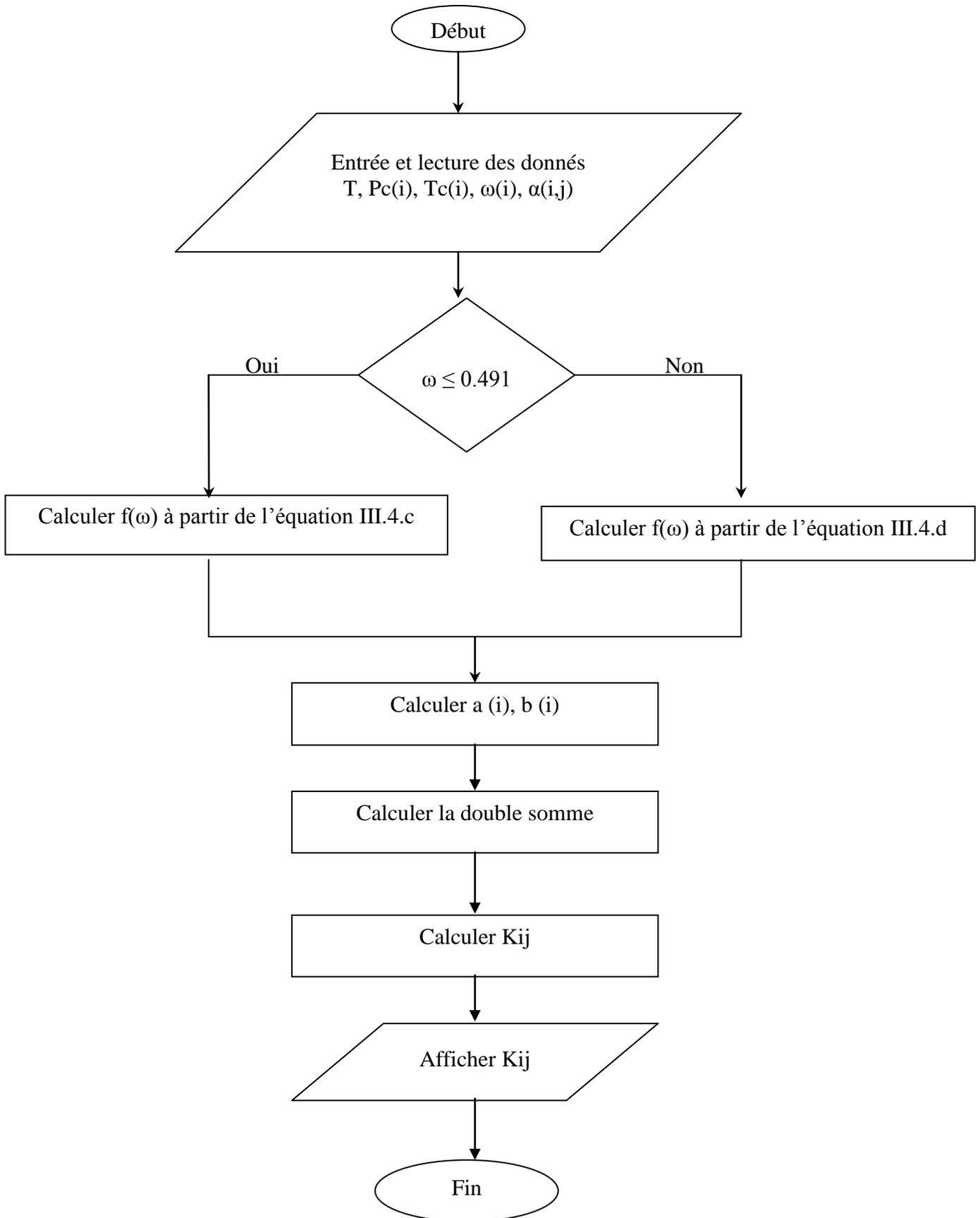
pour une température de  $303,15 \text{ K}$ , on obtient :

$a_1 = 1,136672132 \text{ N.m}^4.\text{mol}^{-1}$	et	$b_1 = 5,6282105 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
$a_2 = 1,834300289 \text{ N.m}^4.\text{mol}^{-1}$	et	$b_2 = 7,237723944 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

➤ Tâche 5 : Il reste maintenant à calculer  $k_{12}$ .  
 Pour cela, il suffit d'utiliser l'expression 2.3

$$K_{12} = k_{\text{Propane/n-Buntane}}(303,15 \text{ K}) = 0.0027998111$$

### Organigramme pour le calcul de $k_{ij}$



### Méthode de bisection

Plusieurs méthodes numériques permettent l'obtention des racines d'une équation.

On note la méthode de **bisection**.

Exemple : Soit la fonction  $f(z) = \text{tg}(z) - z$ .

On cherche la racine de cette équation dans l'intervalle  $[4 ; 4,5]$  avec une précision  $\varepsilon = 10^{-3}$ .

D'abord, on vérifie les conditions d'existence :

-  $f$  est continue sur  $[4 ; 4,5]$ .

-  $f(4) = -2,82$  et  $f(4,5) = 0,137$ . Donc  $f(4) \times f(4,5) < 0 \Rightarrow \exists$  il existe au moins une racine dans l'intervalle  $[4 ; 4,5]$ .

Le tableau ci-dessous dresse les résultats numériques obtenus

iter	$Z_a$	$Z_b$	$Z_m$	$f(z_m)$
1	4	4.5	4.25	- 2.24
2	4.25	4.5	4.375	- 1.52
3	4.375	4.5	4.4375	- 0.89
4	4.4375	4.5	4.4687	- 0.4458
5	4.46875	4.5	4.484375	- 0.17494
6	4.484375	4.5	4.4921875	- 0.02453

Critère d'arrêt :

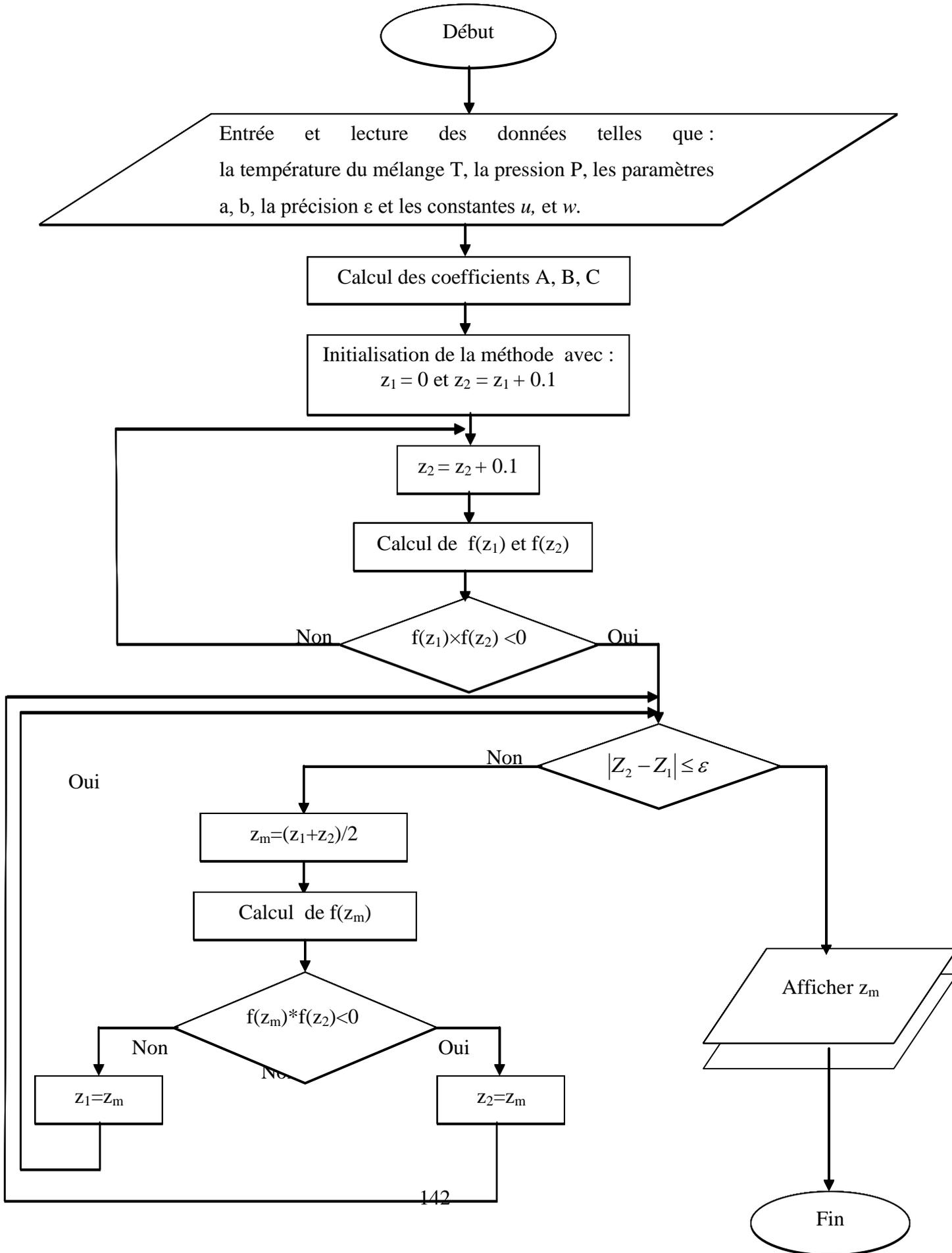
$$|Z_m - Z_b| < \varepsilon \quad \text{ou} \quad |Z_n - Z_{n-1}| < \varepsilon$$

$|Z_6 - Z_5| < \varepsilon$  donc la racine est  $Z_m = 4.4921875$

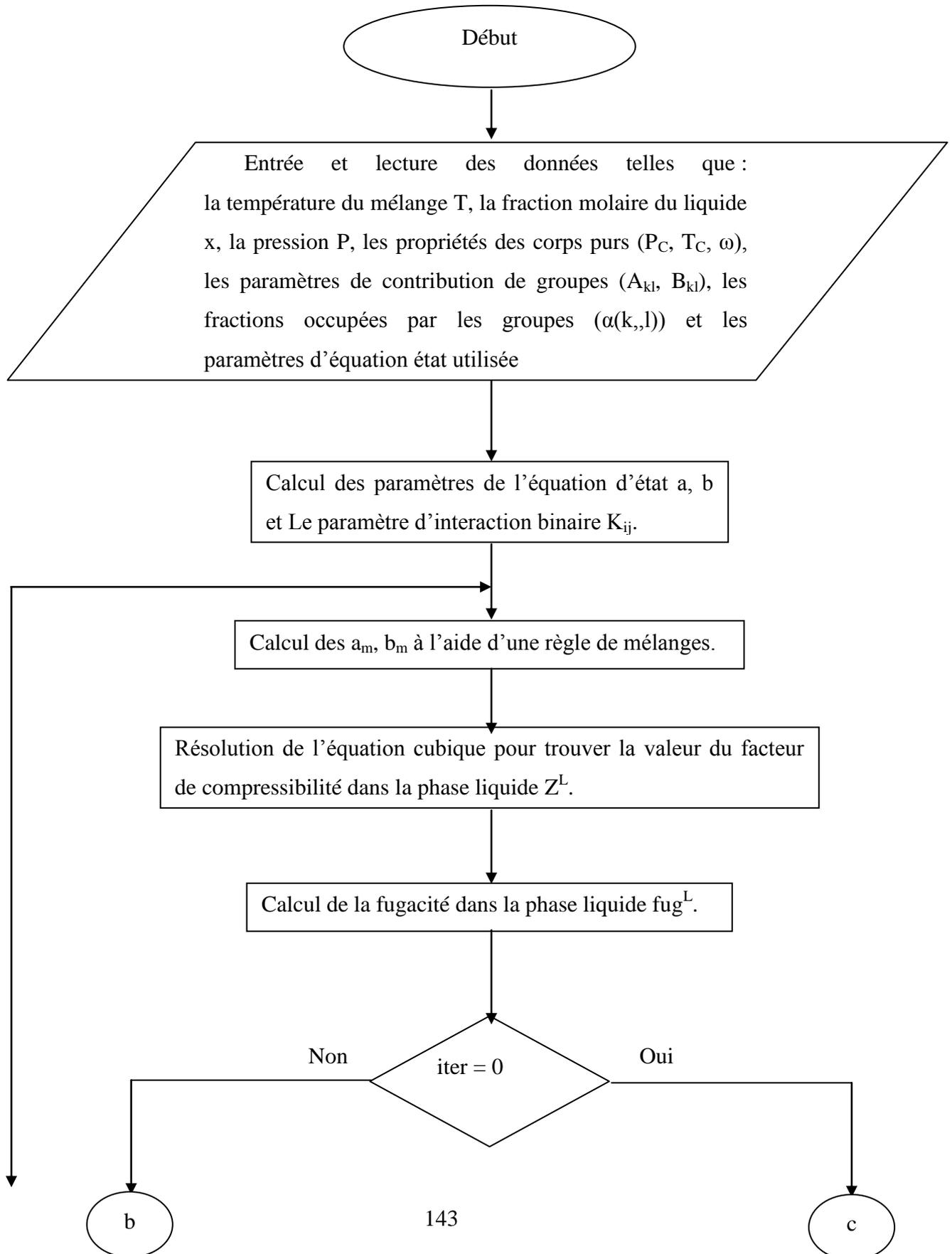
Voici un organigramme qui fait résoudre une équation cubique sous la forme :

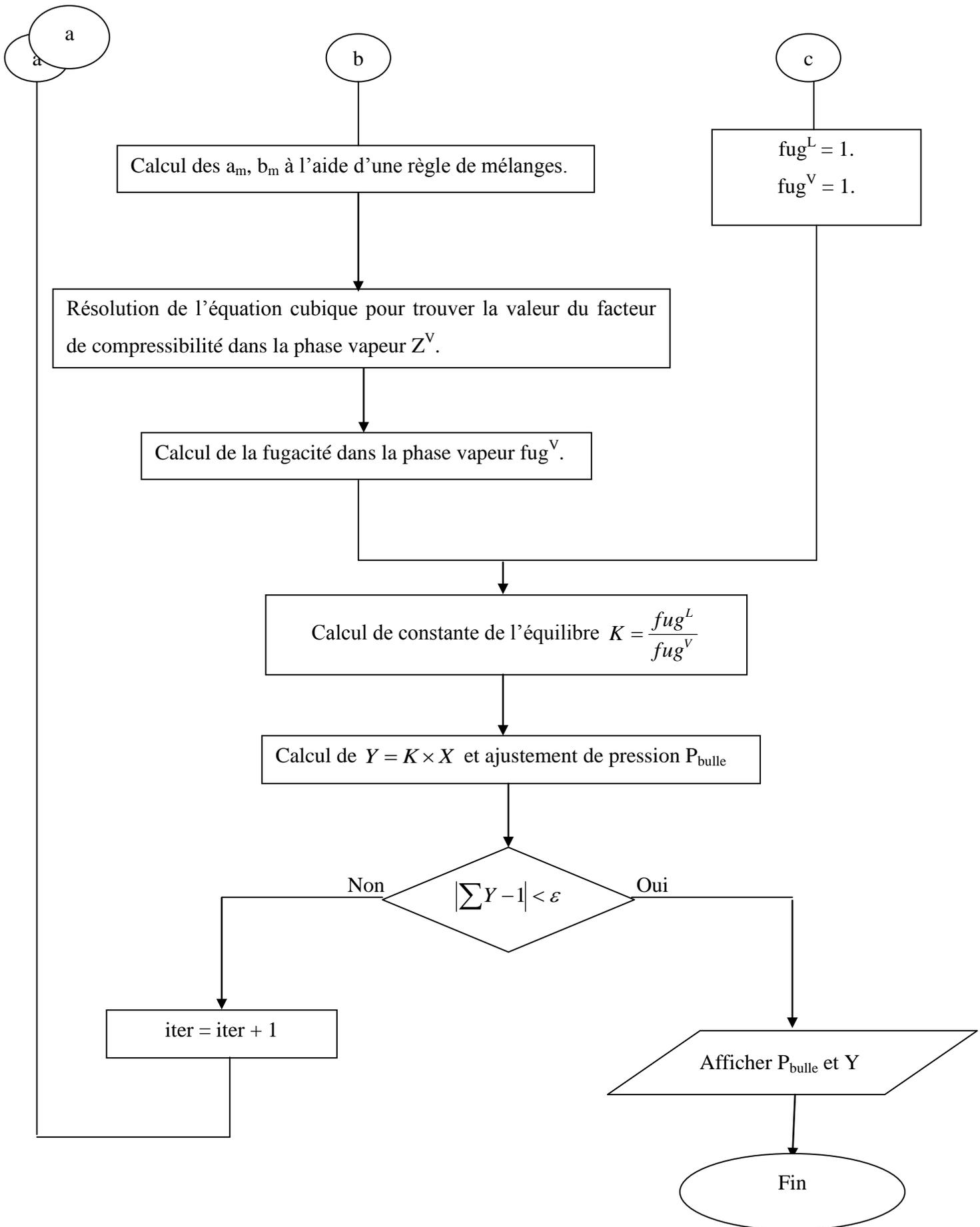
$$f(z) = z^3 + A \times z^2 + B \times z + C$$

**Organigramme pour le calcul du facteur de compressibilité Z:**



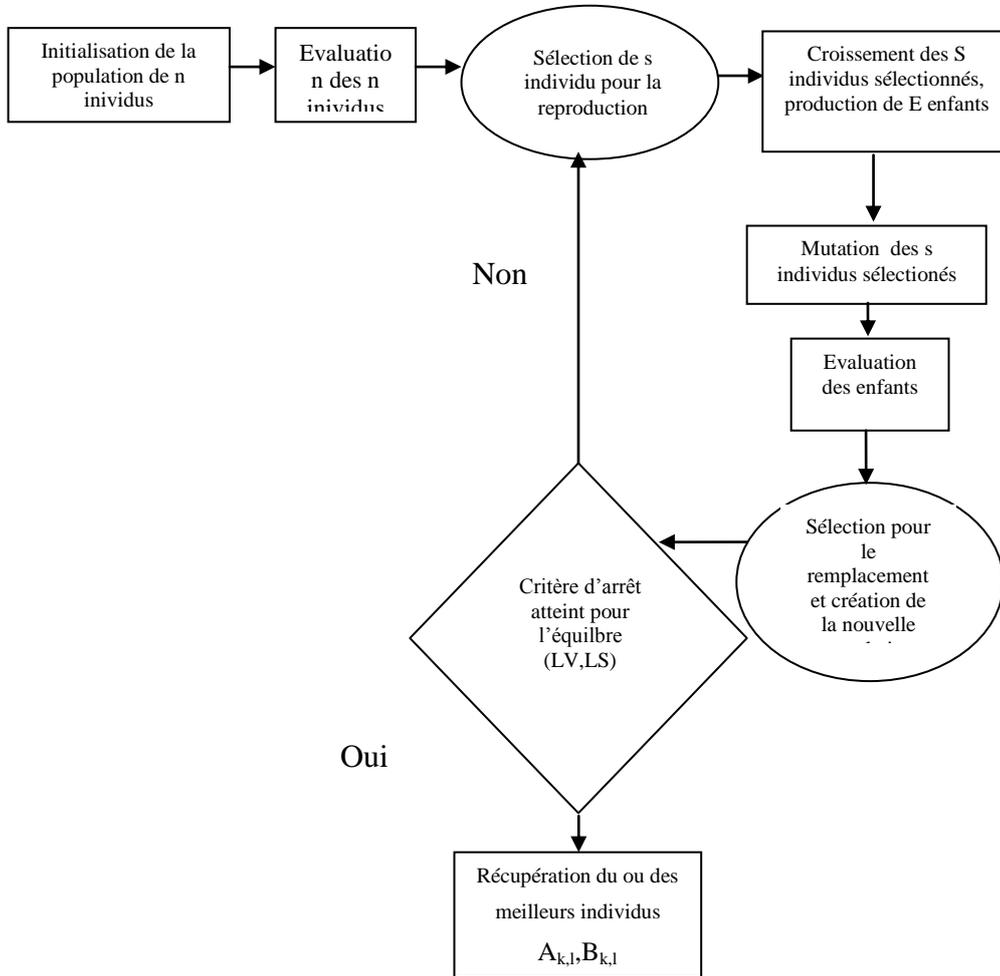
**Organigramme pour le calcul de la pression de bulle et la fraction molaire de la vapeur :**



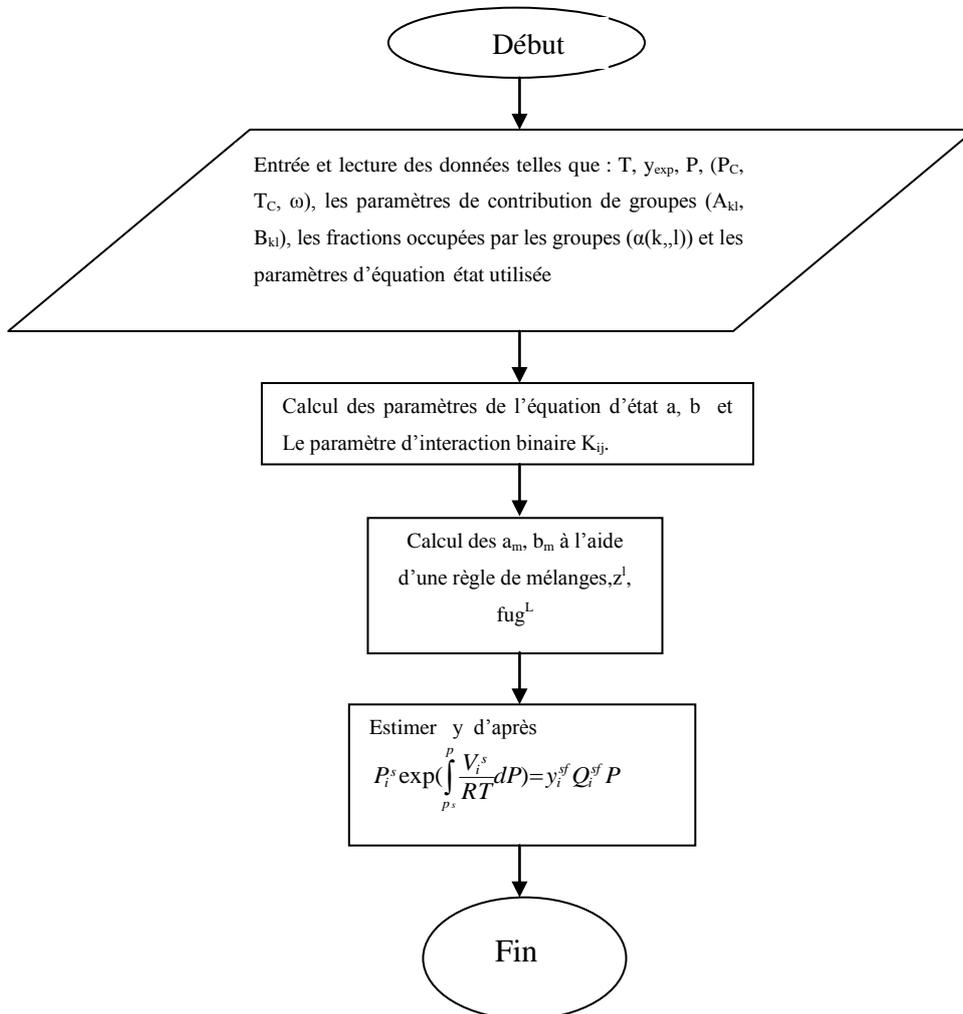


ORGANIGRAMME 1

CALCUL A,B PAR L'ALGORITHME GENETIQUE



## Organigramme Le calcul de la solubilité y :



# **TRAVAUX PUBLIES**

**OPTIMISATION DU COEFFICIENT D'INTERACTION BINAIRE  $K_{ij}$  POUR  
LE CALCUL DE LA SOLUBILITE D'ANTHRACENE ET PHENANTHRENE  
DANS LE CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE**

**Bezaze hassina ,Pro/AH Meniai**

*Laboratoire de l' ingénierie des procédés de l'environnement LIPE*

*Tel 213 81 90 12 E mail [bezazehassina@yahoo.fr](mailto:bezazehassina@yahoo.fr)*

**Résumé**

Toute opération de séparation constitue un des éléments les plus importants dans le domaine du génie des procédés. Cependant leur performance dépend grandement des conditions opératoires de pression, de température, etc.

Par conséquent ce travail s'inscrit dans cette perspective en examinant et testant un modèle thermodynamique basée sur une méthode d'optimisation de Nelder Mead pour estimer la solubilité des certains hydrocarbures aromatiques 'anthracène AN et phénanthrène PH ' dans le dioxyde de carbone supercritique.

Le modèle thermodynamique combine une équation d'état cubique avec une règle du mélange adéquate, ce modèle prend en compte un coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$ .

Les résultats obtenus montrent un très bon accord avec les résultats expérimentales.

**Mots clés :**

## 1-Introduction :

Le calcul de l'équilibre de phase solide –liquide, à la haute pression, est important pour la modélisation et la conception des procédés qui emploient les fluides supercritiques pour extraire sélectivement les corps solides dissous. Ces fluides supercritiques ont un grand nombre d'applications, particulièrement, dans les procédés de séparation. La détermination de la solubilité du soluté dans le fluide supercritique est le paramètre clé dans le calcul ou design de tels procédés.

Par conséquent, il est essentiel de développer un modèle thermodynamique basé sur l'optimisation d'une fonction objective utilisant la méthode de simplexe de Nelder Mead pour déterminer certains paramètres tel que le coefficient d'interaction binaire entre le solide et le liquide supercritique  $k_{ij}$ ,

### 1-1 Le fluide supercritique

Lorsqu'un fluide est placé dans des conditions de température et de pression supérieures au point critique il entre dans un état dit **supercritique**. C'est un état qui n'existe pas dans la nature : il faut placer le fluide dans ces conditions de température et de pression pour qu'il apparaisse. Les changements d'état gaz/fluide supercritique et liquide/fluide supercritique se font de manière continue. Les fluides supercritiques ont des propriétés différentes de celles d'un gaz ou d'un liquide mais qui sont comprises entre les deux.

#### 1-1-1 Le CO<sub>2</sub> supercritique

D'une manière générale, le CO<sub>2</sub> supercritique permet de solubiliser des composés apolaires tels que les hydrocarbures (tel que l'anthracène et le phénanthrène). Grâce à sa faible température critique (Tc de 31° C) le CO<sub>2</sub> se place en tête des fluides supercritiques industriels : il permet de développer des procédés à basse température pour des produits thermosensibles.

Le CO<sub>2</sub> supercritique présente de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix

- ✓   Pas de solvant résiduel à la fin du traitement (évacuation sous pression atmosphérique) ;
- Non toxique ;

✓ ☐☐ Chimiquement inerte, pas de problèmes d'oxydation du produit ;

✓ ☐☐ Inodore ;

☐☐ Non inflammable ;

☐☐ Basse température critique.

La technique de CO<sub>2</sub> supercritique présente un large spectre de potentialités dans de nombreux domaines d'activités. Elle peut remplacer les traitements utilisant un liquide à caractère apolaire comme des hydrocarbures et des solvants halogénés et rencontré aussi les applications industrielles telles que la récupération du pétrole .

### 1-2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques** communément appelés HAP, sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux cycles aromatiques condensés.

L'**anthracène** est composé chimique de formule C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>. C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de trois noyaux benzéniques (benzène) fusionnés en alignement. On l'obtient à partir du goudron. Le **phénanthrène** (provenant de **phényl** et **anthracène**) est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) composé de trois anneaux (*noyaux* ou *cycles*) de benzène (C'est un HAP dit *tricyclique*). Ces anneaux sont fusionnés et de formule C<sub>14</sub> H<sub>10</sub>.

Il a cinq structures de résonance.

C'est un composé organique (toxique) qui fait partie des polluants organiques persistants (POPs ).

**Tableau 1 Propriétés critiques du PH et AN selon les méthodes de Joback [1]**

hydrocarbures	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bars)	<i>ω</i>
anthracène	869.15	30.8	0.353
phénanthrène	882.6	31.7	0.454

## 2-Modèles thermodynamiques :

## 2-1 équation d'état

L'une des procédures les plus classiques pour le calcul des équilibres de phases solide – liquide, à haute pression est celle qui passe par l'utilisation d'équations d'état avec des règles de mélange bien ajustées pour ce cas. A titre d'illustration dans ce travail, cette technique est testée avec les deux systèmes AN-CO<sub>2</sub> et PH-CO<sub>2</sub>, employant l'équation d'état de Peng Robinson PR associé à une règle de mélange de **standard de Redlich Kwong** avec un seul paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$ .

Le terme équation d'état cubique vient du fait que le volume  $V$  est élevé aux puissances de 1, 2 et 3 dans cette équation. La majorité des équations à deux paramètres peuvent être exprimées comme suit:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{u^2 + ubv + wb^2}$$

(1)

Avec  $u$  et  $w$  pouvant prendre des valeurs entières dans l'intervalle  $[-2, 0]$  comme montré dans le tableau a.

Les paramètres  $a$  et  $b$  dépendent des forces d'attraction et de répulsion, respectivement, qui existent entre les molécules. Le paramètre  $b$  est connu comme le covolume, et les deux paramètres sont calculés à partir des propriétés critiques des corps purs, comme montré dans le tableau a pour le type d'équation mentionnée ci-dessus (Peng Robinson PR). L'application de ces relations permet de relier les trois coordonnées critiques ( $T_c$ ,  $P_c$  et  $\omega$ ). Une expression équivalente à l'équation 2.1 peut être exprimée comme suit:

$$Z^3 - (1 + b' - Ub')Z^2 + (a' + \omega b'^2 - Ub' - Ub'^2)Z - a'b' - \omega b'^2 - \omega b'^3$$

(2)

avec  $Z$  étant le facteur de compressibilité et  $a' = \frac{aP}{(RT)^2}$ ;  $b' = \frac{bP}{(RT)}$ ;

Les équations d'état PR reste l'équation la plus fréquemment utilisée.

**Tableau 2 : les paramètres a,b, pour le corps pur et les constantes u, w**

Equation	U	w	b	a
Peng Robinson (PR)	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.37464 + 1.542274w - 0.2699w^2$

## 2-2 Les règles de mélange

Lorsqu'une équation d'état du type de celle dont le formalisme est présenté par l'équation 1 est appliquée à la prédiction d'équilibre ou de calcul de propriétés thermodynamiques de mélange, les paramètres  $a$  et  $b$  deviennent des paramètres de mélange. Leur détermination passe donc par l'application d'une règle de mélanges adéquate, qui doit tenir compte, non seulement des caractéristiques des composés mis en jeu, mais également de la composition du mélange ainsi que des interactions qui existent entre les composés au sein de ce même mélange. L'utilisation de règles de mélanges revient à considérer que le mélange, de composition donnée, se comporte comme une substance pure hypothétique, ce qui conduit à appeler ce type de modèle "modèle à un fluide". Il existe plusieurs différents types de règles de mélange. Cependant trois différentes formes de règles de mélanges ont été utilisées et testés dans ce travail et qui sont décrites comme suit:

- **Règle de mélange standard de Redlich Kwong**

Selon cette règle, les paramètres  $a_m$  et  $b_m$  pour le mélange sont exprimés comme suit:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

(3)

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

$a_i$  et  $b_i$  sont calculés d'après le tableau 1 et  $k_{ij}$  est un coefficient d'interaction binaire.

## 2-3 Modèle utilisant l'équation d'état de Peng Robinson

A l'équilibre, le critère d'iso fugacité s'écrit comme suit:

$$f_i = f_s$$

(4)

En explicitant chaque membre de l'équation 4, on obtient:

$$P_i^s Q_i^s \exp\left(\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} Q_i^{sf} P$$

(5)

Le coefficient de fugacité du solide à l'état de saturation est égal à l'unité, on obtient donc:

$$P_i^s \exp\left(\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} Q_i^{sf} P$$

(6)

avec :

$P_i^s$  : la pression a la saturation du solide à température donnée, calculée d'après la relation d'Antoine. (bars)

$Q_i^{sf}$  : le coefficient de fugacité du fluide supercritique .

$V_i^s$  : le volume du solide à saturation, indépendant de la pression (cm<sup>3</sup>/mol)

R : la constante des gaz parfaits (83.14 bar cm<sup>3</sup>/ mol)

T : la température du système (K)

P : la pression (bar)

$y_i^{sf}$  : la solubilité du soluté dans le fluide supercritique (CO<sub>2</sub>)

A partir de l'équation d'état de Peng Robinson on peut écrire:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m}{v(v+b_m)+b_m(v-b_m)}$$

(7)

avec

$$a_i(T) = \frac{0.457235 \alpha(T_{ri}, w_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

(7a)

$$\alpha(T_{ri}, w_i) = (1 + (0.376464 + 1.54266 w_i - 0.26992 w_i^2))^2$$

(7b)

$$b_i = \frac{0.077796 RT_{ci}}{P_{cu}}$$

(7c)

Le coefficient de fugacité du soluté dans la phase supercritique est exprimé comme suit:

$$\ln \varphi_i^{sf} = -\ln\left(\frac{p(v-b_m)}{RT}\right) + \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right) \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{a_m}{b_m RT}\right) \left(\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i}\right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial nb_m}{\partial n_i}\right)\right) \ln\left(\frac{v+b_m(1-\sqrt{2})}{v+b_m(1+\sqrt{2})}\right)$$

(8)

avec:

$$\frac{1}{n} \frac{\partial(n^2 a_m)}{\partial n_i} = 2y_i a_i + 2(1-y_i) \sqrt{a_1 a_2} (1-k_{ij})$$

(8a)

$$\frac{\partial(nb_m)}{\partial n_i} = 2y_i b_i + 2(1-y_i) \frac{(b_1 + b_2)}{2} - b_m$$

(8b)

L'algorithme de calcul: les étapes de calcul de l'équilibre solide –liquide à haute pression, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson avec la règle **standard de Redlich Kwong** utilisant la méthode d'optimisation de Nelder Mead comme suit:

- Introduction des données critiques  $T_{ci}, P_{ci}, W_i$
- Introduire les données expérimentales  $p, y_i$ .
- Initialisé une valeur de  $k_{ij}$  avec  $k_{ij} = A + B / (C + P)$ ,  
 $A = 0.1$   
 $B = -0.00001$   
 $C = 0.00001$
- Calcul des paramètres liés au corps purs d'après une équation d'état de Peng Robinson.
- Calcul des paramètres au mélange utilisant une règle de mélange.
- Calcul du coefficient de fugacité de la phase supercritique.
- Estimer  $y_{cal}$  et  $p_{cal}$  avec la fonction objective avec une méthode d'optimisation à direction orthogonales Nelder Mead .
- La fonction objective est  $\text{abs}(y_{cal}(i) - y(i))^{**2}$

3-le paramètre d'interaction binaire  $K_{ij}$

Le terme de paramètre d'interaction binaire pour désigner le coefficient  $K_{ij}$  reflète dans aucune doute l'existence de phénomènes physiques, au sein du mélange, et il est appelé aussi paramètre d'ajustement, en fait le rôle réel du paramètre d'interaction binaire est de compenser, autant que faire se peut, les simplifications du mélanges et les imperfections de l'approche par équation d'état.

$K_{ij}$  est un paramètre souvent calculé de manière empirique, généralement proche de zéro et qui doit en tout état de cause rester strictement inférieur à l'unité, en effet, une valeur de  $K_{ij}$  supérieur à l'unité conduirait le terme d'attraction intermoléculaire à devenir un terme répulsive.

La pratique courante consiste pour un système binaire donnée, à déterminer le  $K_{ij}$  optimale en l'ajustant de manière représenter au mieux des données expérimentales s'équilibres solide-liquide ou hydrocarbure-CO<sub>2</sub> disponible pour ce mélange, dans ce travail  $K_{ij}$  réalisé par une méthode d'optimisation de Nelder Mead en minimisant les écarts entre des points expérimentaux et calculés d'après le modèle thermodynamique, ces données ont amené à proposer une corrélation du  $K_{ij}$ .

#### **4.Méthode de Nelder-Mead**

La **méthode de Nelder-Mead** est un algorithme d'optimisation non-linéaire. Elle est publiée par Nelder et Mead en 1965. C'est une méthode numérique qui minimise une fonction dans un espace à plusieurs dimensions.

Cette méthode utilise le concept de simplexe qui est un polytope de  $N+1$  sommets dans un espace à  $N$  dimensions.

Soit  $N$  la dimension de l'espace où  $f$  prend ses valeurs. On démarre avec un simplexe de cet espace. La première étape consiste à enlever le point du simplexe où la fonction est maximale et à le remplacer par la réflexion de ce point par rapport au centre de gravité des  $N$  points restants. Si ce point est meilleur, on étire le simplexe dans cette direction. Sinon, on est dans une vallée, et on réduit le simplexe par une similitude centrée sur le point du simplexe où la fonction est minimale.

##### **4.1 L'algorithme de Nelder-Mead**

La méthode de minimisation de Nelder-Mead est basée sur la comparaison des valeurs de la fonction dans les  $(n+1)$  sommets d'un simplexe général. Le simplexe se modifie à travers les opérations de réflexion, d'expansion et de contraction, en changeant le sommet avec la plus

grande valeur de la fonction coût par un autre point de valeur plus petite (Nelder & Mead, 1965).

La Figure a montre l'organigramme de la méthode classique.

Le premier sommet du simplexe initial (point initial) peut être fourni par l'utilisateur.

Les

autres sommets peuvent être définis à partir de celui, en sommant une longueur en chaque

direction des  $n$  coordonnées :  $x_i = x_0 + a.e_i$

où  $x_0$  est le point initial,  $a$  la taille initiale, et  $e_i$  le vecteur de la base canonique dans la 1<sup>ère</sup> direction.

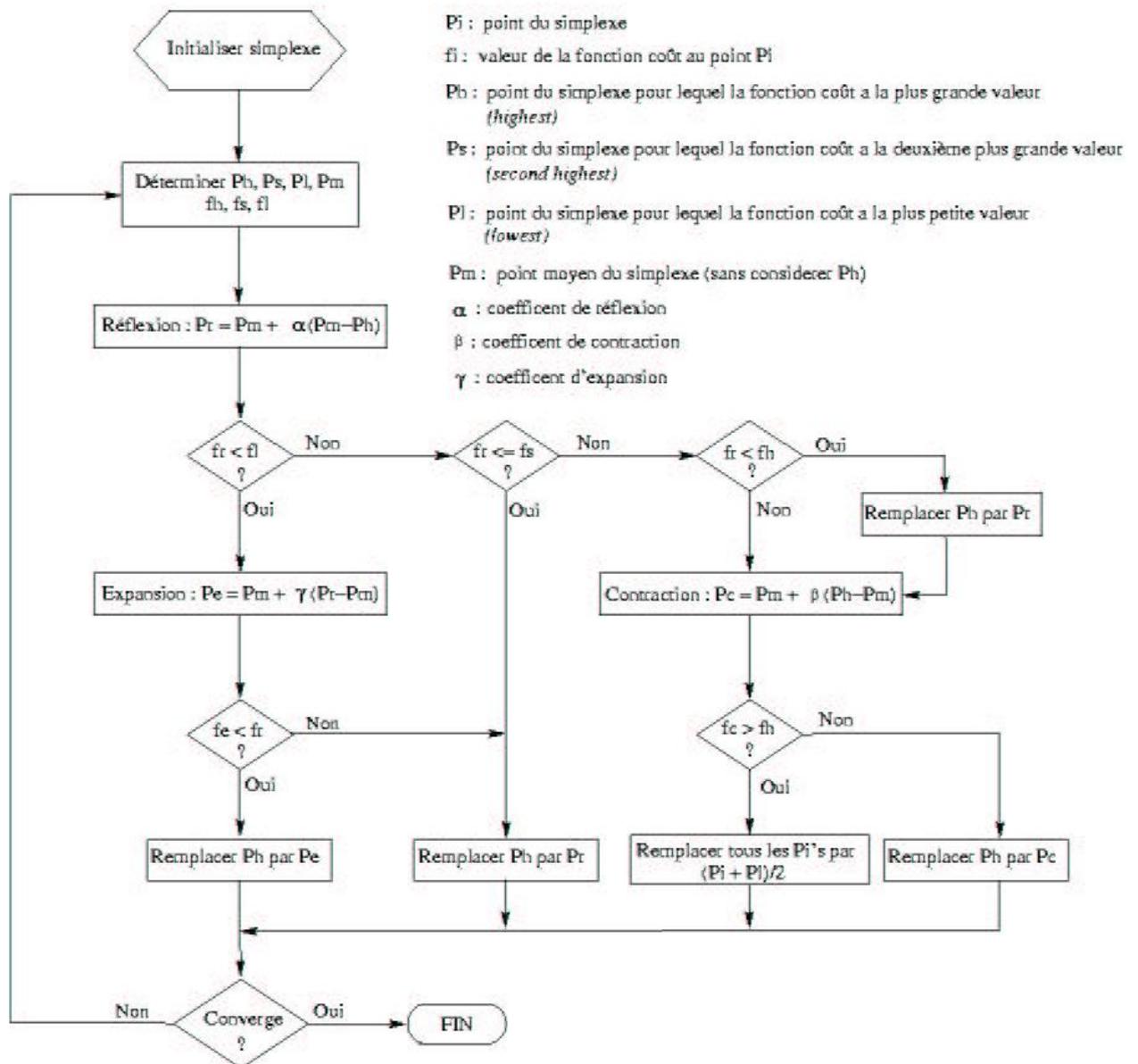


Figure a : Organigramme de la méthode de Nelder-Mead classique.

L'algorithme de calcul: les étapes de calcul de l'équilibre solide –liquide à haute pression, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson avec la règle **standard de Redlich Kwong** utilisant la méthode d'optimisation de Nelder Mead comme suit:

- Introduction des données critiques  $T_{ci}, P_{ci}, w_i$
- Introduire les données expérimentales  $p, y_i$ .
- Initialisé une valeur de  $k_{ij}$  avec  $k_{ij} = A + B / (C + P)$ ,  
 $A = 0.1$   
 $B = -0.00001$   
 $C = 0.00001$

- Calcul des paramètres liés au corps purs d'après une équation d'état de Peng Robinson.
- Calcul des paramètres au mélange utilisant une règle de mélange.
- Calcul du coefficient de fugacité de la phase supercritique.
- Estimer  $y_{cal}$  et  $p_{cal}$  avec la fonction objective avec une méthode d'optimisation à direction orthogonales Nelder Mead .
- La fonction objective est  $abs(y_{cal}(i)-y(i))^{**2}$

### 5 les résultats et interprétation :

**Tableau 3 : les données expérimentales et calculées d'après la méthode d'optimisation de Nelder Mead pour le système AN-CO<sub>2</sub>**

Système	P <sub>EXP</sub>	P <sub>CAL</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Y <sub>CAL</sub>	kij
AN-CO <sub>2</sub>	100.	100.005	3.e-5	3.038.e-5	0.0578
T=313.1K	111.	110.99	3.2 e-5	3.19e-5	0.088
	125.	124.994	4.e-5	4.04 e-5	0.112
	150.	149.99	4.25 e-5	4.119e-5	0.153
	175.	174.974	5.024 e-5	4.999 e-5	0.173
	200.	200.013	6. e-5	6.0183 e-5	0.186

Et l'expression de kij est:

$$kij=0.27925+(-15.569/(-29.8389+p(i)))$$

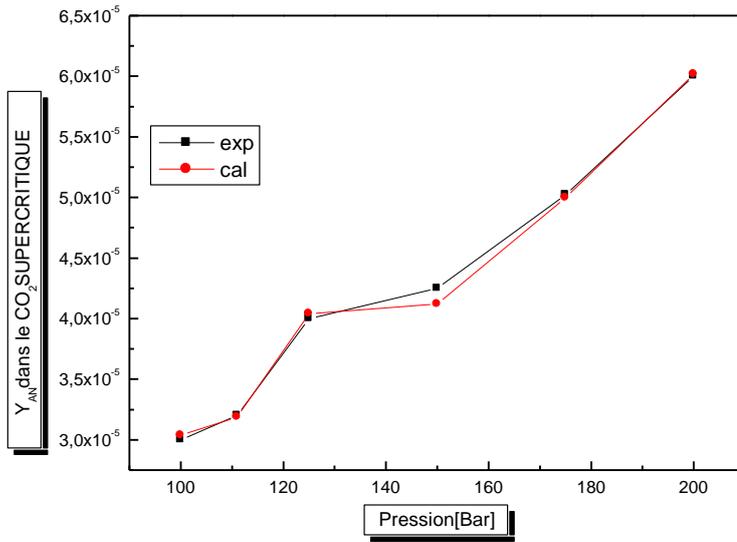


Figure A : solubilité du AN dans le CO<sub>2</sub> supercritique à T=313 K

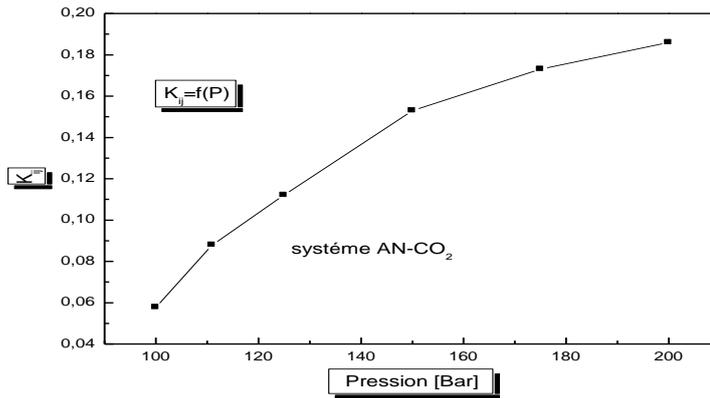


Figure B : K<sub>ij</sub>=f(P) pour AN- CO<sub>2</sub> supercritique à T=313 K

**Tableau 4 : les données expérimentales et calculées d'après la méthode d'optimisation de Nelder Mead pour le système PH-CO<sub>2</sub>**

Système	P <sub>EXP</sub>	p <sub>cal</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Y <sub>CAL</sub>	kij
PH-CO <sub>2</sub>	87.5	87.4842	4.36.e-3	4.373.e-3	-0.08
T=313.1K	100.	100.107	4.66 e-3	4.67 e-3	-0.0729
	125.	125.153	9.01e-3	9.046e-3	0.0751
	150.	149.82	1.147 e-2	1.147e-2	-0.0727
	175.	175.174	1.075 e-2	1.076e-2	-0.0648
	200	199.672	1.49 e-2	1.51e-2	-0.0693

$$k_{ij} = -0.06959 + (-0.13477 / (-74.1579 + p(i)))$$

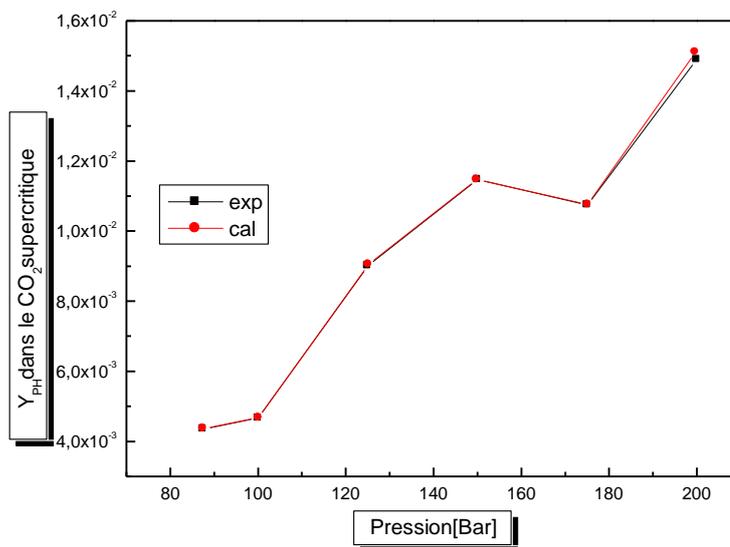


Figure C : solubilité du PH dans le CO<sub>2</sub> supercritique à T=313 K

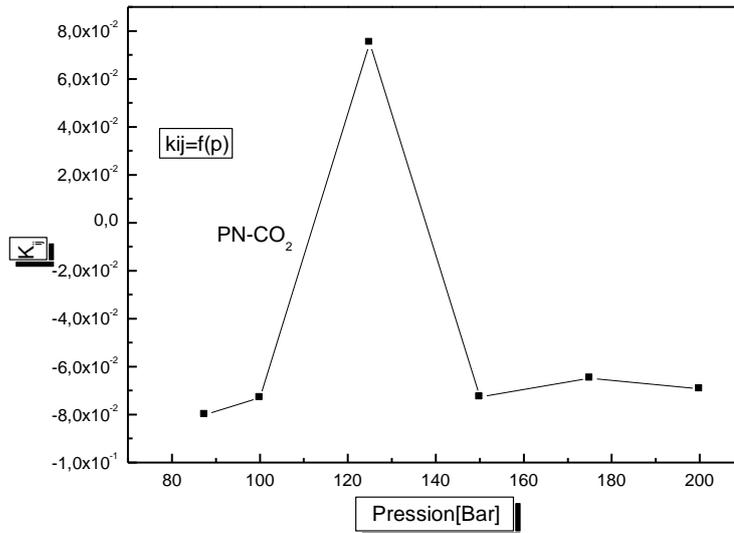


Figure D :  $K_{ij}=f(P)$  pour PH- CO<sub>2</sub> supercritique à T=313 K

Pour estimer la fiabilité du modèle utilisé basée sur la méthode d'optimisation de Nelder Mead dans le calcul de ces équilibres pour les hydrocarbures PH et AN , la moyenne de la déviation absolue relative (MDAR) des résultats calculés par rapport aux valeurs expérimentales a été calculée pour chaque système, comme suit:

**Pour la pression :**

$$MDAR = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \frac{|P_{cal} - P_{exp}|}{P_{exp}}$$

avec :

N: nombre des points expérimentaux

$P_{exp}$ : pression expérimentale (bar)

$P_{cal}$ : pression calculée d'après le modèle. (bar)

**Pour la solubilité y :**

$$MDAR = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \frac{|y_{cal} - y_{exp}|}{y_{exp}}$$

$y_{exp}$ : solubilité expérimentale d'hydrocarbure dans la phase supercritique.

$y_{cal}$ : solubilité prédictive ou calculée d'hydrocarbure dans la phase supercritique.

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5 Moyenne de déviation relative de pression P et de solubilité Y pour les systèmes AN et PH dans le CO<sub>2</sub>**

système	MDAR(P)	MDAR (Y)
AN-CO <sub>2</sub>	0.0078%	1.077%
PH-CO <sub>2</sub>	0.1051%	0.7745%

## 6-CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons développé une modèle thermodynamique basée sur une équation d'état cubique de Peng Robinson associée avec une règle de mélange de Redlick Kwong standard qui mise en compte le terme du coefficient d'interaction binaire  $K_{ij}$ , pour la solubilité des hydrocarbures AN et PH dans le CO<sub>2</sub> à haute pression ou supercritique, l'optimisation de N elder Mead montrent :

- ✓ Une corrélation du  $K_{ij}$  pour les deux systèmes et il sous forme :

$$K_{ij}=A+(B/(C+P))\text{à } T \text{ constante}$$

- ✓ Les résultats obtenus (tableau 5) montrent un très bon accord avec les résultats expérimentales.

## 7-Références bibliographiques :

[1]Reid,R.C, Prausnitz, J.M, Poling Boilg Point .the proprties of gases and liquids, 4 th ed, McGraw Hill, New York.1987.

[2] S.Guha,G.Madras,solubiliries of binary and ternary organics solute in supercritical carbon dioxide,Fluid phase equilibria 187-188(2001) 255-264.

[3]Stéphane Vitu, Développement d'une méthode de contribution de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng Robinson et mesure d'équilibre liquide-vapeur de systèmes contenant du CO<sub>2</sub>,thèse pour l'obtention du grade de Docteur en science, institut national polytechnique de Lairaine, Nov 2007[4]**Marco Antônio Luersen , Rodolphe Le Riche, Globalisation de l'Algorithme de Nelder-Mead :Application aux Composites** Rapport Technique INSA de Rouen

LMR - Laboratoire de Mécanique,Décembre 2001.

1. 21<sup>st</sup> European Symposium on Applied thermodynamics 1-5 june 2005 , Jurata, Poland.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



Energy Procedia 00 (2012) 000–000

---

---

**Energy  
Procedia**

---

---

[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

# **THERMODYNAMIC MODELING FOR THE TERNARY MIXTURE CO<sub>2</sub>-NAPHTALENE- PHENANTHRENE AT HIGH PRESSURE**

H. Bezaze, A.-H Meniai\*

*Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés  
d'Environnement, Département de Chimie Industrielle,  
Université Mentouri, Constantine 25000, Algeria,  
Tel/Fax +213 31 81 88 80, e-mail: [meniai@yahoo.fr](mailto:meniai@yahoo.fr)*

---

## **Abstract**

The present work is concerned with the modelling of the solubility of solid compounds like Phenanthrene (PH), and Naphtalene (NA), as well as their mixtures, in supercritical fluids such as carbon dioxide.

For the first two binary systems *i.e.* PH-CO<sub>2</sub>, the model combines the cubic Soave equation of state (EOS) and Redlich Kwong EOS and Peng Robinson EOS with the mixing rule (MR) of van der Waals (VDW) at constant temperature of 308.2K and a pressure range of 87.5-308.2 Bars.

The obtained solubility of NA in supercritical carbon dioxide has been found to be higher than that of PH. This can be explained by the differences in the intermolecular interactions which are relatively weak for the case of NA. However, the model PR-VDW provides a better correlation than the others models for the solubility of Naphthalene and phenanthrene in supercritical CO<sub>2</sub>.

## 1. Introduction

Supercritical fluids have an interesting combination of liquid like density and solvency, and gas like viscosity, diffusivity, compressibility, etc. This has greatly stimulated the development of various processes taking advantage of these properties, particularly for very sensitive application fields such as the food or pharmaceutical industries, and using in the most cases, supercritical carbon dioxide.

Also the solid-liquid phase equilibria at high pressure data are imperatively required for the design of processes which make use of these supercritical fluids like supercritical fluid extraction. However these data are not always available and are often difficult to obtain experimentally, particularly at various operating conditions. To remediate to this problem, development of new thermodynamic models or improvement of existing ones are still the main objective of a great number of research works reported in the literature. . For instance some modifications brought to the traditional Peng Robinson equation of state have resulted in the development of a new equation by Soave which has been comparatively more successful in correlating data for various systems [1].

Therefore in the supercritical conditions much efforts to improve solubility prediction, is necessary, as reported in [2] where it was stated that no reliable predictions of SFE can be obtained by means of the cubic EOS along with the usual van der Waals mixing rules and that the choice of the most appropriate mixing rule can be more important than the EOS itself. Consequently in the present work a new combination EOS-MR is tested for the solubility prediction of solid compounds like Phenanthrene (PH) and Naphthalene (NA), as well as their mixtures, in supercritical fluids such as carbon dioxide [3].

However, for a given system, the designer remains always faced with the arduous task of choosing the most adequate model.

## 2. Thermodynamic modelling

The solubility of an organic solute in a supercritical fluid can be expressed as follows [4]:

$$P_i^s \exp\left(\int_{P^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dP\right) = y_i^{sf} \varphi_i^{sf} P \quad (1)$$

with  $P_i^s$  the pressure at saturation of solid at given temperature (bars),  $\varphi_i^{sf}$  the fugacity coefficient of supercritical fluid,  $V_i^s$  the volume of solid at saturation ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $R$  : the universal gas constant ( $83.14 \text{ bar cm}^3/\text{mol}$ ),  $T$  the system

temperature (K), P the system pressure (bars),  $y_i^{sf}$  the solubility of solute in the supercritical fluid.

### 2.1a Two parameters equations of state (cubic equations)

Usual common two parameters cubic equations can be expressed by the following equation [5]:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{u^2 + ubv + wb^2}$$

(2)

The three well known cubic equations of state i.e. that of Peng Robinson (PR), Soave (RKS) and Redlich-Kwong (RK), are obtained with u and w taking integer values, as shown in Table 1. Also the parameters a and b appearing in Equation 2, are calculated in terms of critical properties as also shown in Table 1.

Table 1 Table 1: Parameters of the used equations of state [5]

Equation	U	W	b	a
Redlich Kwong (RK)	1	0	$\frac{0.08644 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c T^{1/2}}$
Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$
Peng Robinson (PR)	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.37464 + 1.542274w - 0.2699w^2$

It is necessary to know for both components, the critical temperatures (Tci, Tcj), pressures (Pci, Pcj) and the acentric factors of each component.

### 2.1b Three parameters equations of state [1]

- Equation of state of YLI :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c) + b(3v+c)}$$

(3)

- Equation of state of Patel Teja :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (4)$$

## 2.2 The mixing rules [1]

Two mixing rules have been used in this work and are described as follows:

- The Van der Waals mixing rule

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i + b_j)(1 - k_{ij})/2 \quad (5)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (b_i + b_j)(1 - h_{ij})/2 \quad (6)$$

$$c_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (c_i + c_j)(1 - h_{ij})/2 \quad (7)$$

With  $k_{ij}$  and  $h_{ij}$  the interaction parameters for molecules  $i$  and  $j$ .

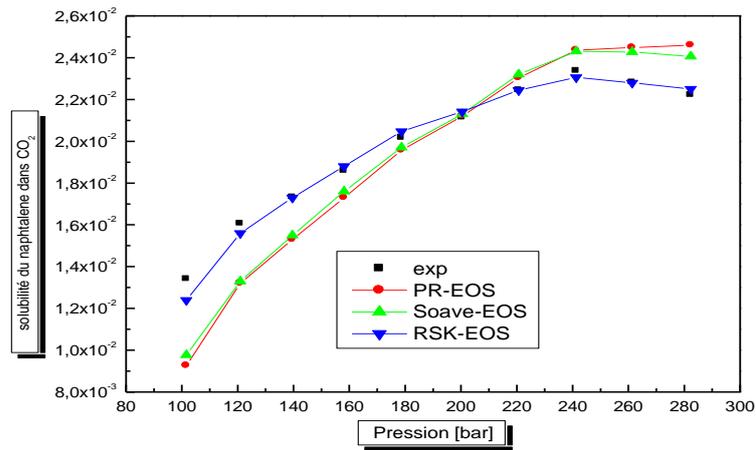
## 3. Results and discussion

The obtained results are presented and discussed in the following sections. The predicted solubilities of PH and NA in supercritical  $\text{CO}_2$  by means of Soave equation of state using the VDW mixing rule are shown and compared with the experimental values in Figures 1 & 4.

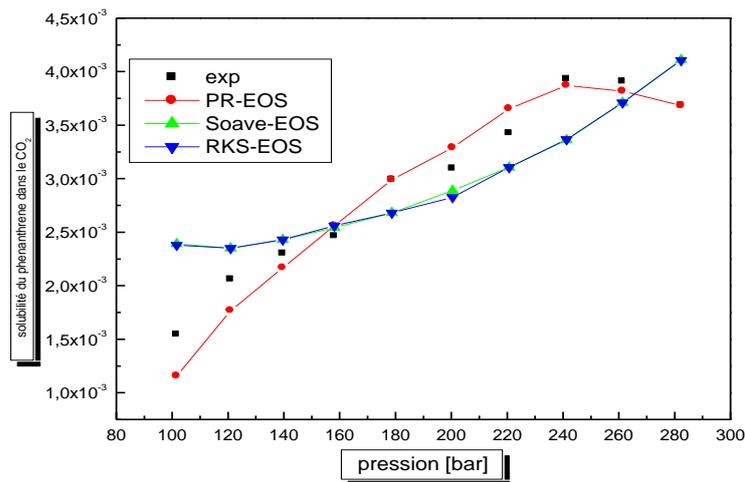
The different results obtained by the different combinations equation of state-mixing rule are all compared to the experimental values on the same plots as shown by Figures 1 & 4.

### 3.1 Mixture $\text{CO}_2$ -Naphthalene-Phenanthrene with

#### 3.1.a Two parameters equations of state:

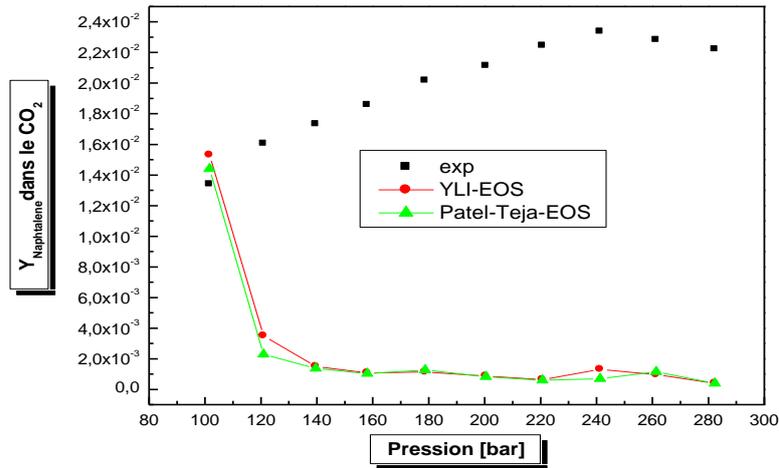


**Figure 1 Solubility of Naphthalene in CO<sub>2</sub> for the solid mixtures Naphthalene –Phenanthrene T=308.2 K,  $k_{12}=0.113$ ,  $k_{13}=0.098$ ,  $k_{23}=0.20$ ,  $h_{12}=0.9$ ,  $h_{13}=-0.98$ ,  $h_{23}=-0.1$**

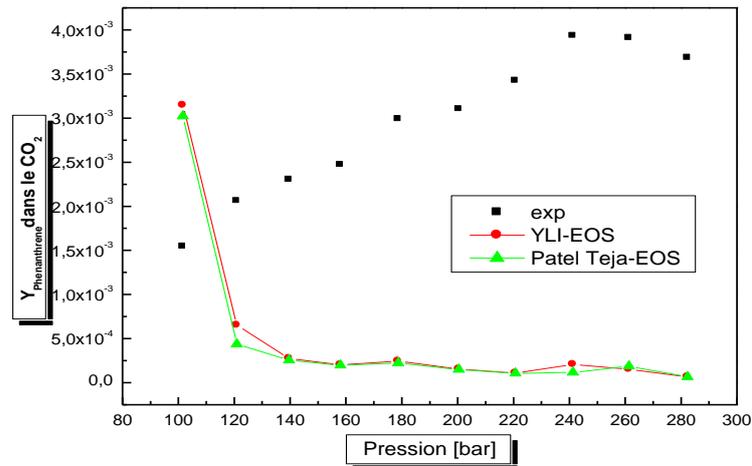


**Figure 2 Solubility of Phenanthrene in supercritical CO<sub>2</sub> for solid mixture Naphthalene –Phenanthrene T=308.2 K,  $k_{12}=0.113$ ,  $k_{13}=0.098$ ,  $k_{23}=0.20$ ,  $h_{12}=0.91$ ,  $h_{13}=-0.98$ ,  $h_{23}=-0.15$**

### 3.1.b Three parameters equations of state



**Figure 3 Solubility of Naphthalene in supercritical CO<sub>2</sub> for solid mixture Naphthalene –Phenanthrene T=308.2 K,  $k_{12}=0.012$ ,  $k_{13}=0.040, k_{23}=0.11, h_{12}=-0.155, h_{13}=-0.09, h_{23}=-0.12$**



**Figure 4 Solubility of Phenanthrene in supercritical CO<sub>2</sub> for solid mixture Naphthalene –Phenanthrene T=308.2 K,  $k_{12}=0.012, k_{13}=0.040, k_{23}=0.1, h_{12}=-0.155, h_{13}=-0.09, h_{23}=-0.12$**

Fig 1 & 4 Prediction of the binary solubilities NA and PH at 308.2 K in supercritical carbon dioxide by five different models. Experimental data was taken from [1]. The five models are assessed according to the AARD as shown in Table 2 where PR-VDW provided the best combinations.

Table 2: AARD for the 5 models thermodynamic models

<i>System</i>	<i>PR-EOS</i>	<i>RSK-EOS</i>	<i>Soave-EOS</i>	<i>YLI-EOS</i>	Patel Teja - EOS
CO <sub>2</sub> - Naphthalene	0.0095	0.017	0.08	0.84	0.85
CO <sub>2</sub> - Phenanthrene	0.067	0.3227	0.3226	0.91	0.92

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left| \frac{(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})}{y_{i,\text{exp}}} \right|$$

The model PR-‘EOS’ with VDW ‘MR’ provides a better correlation than the others models for the solubility of Naphthalene and Phenanthrene in the ternary mixtures.

#### 4. Conclusion

Through the modeling of the solubility of solid compounds like Phenanthrene (PH), and Naphthalene (NA) as well as their mixtures, in supercritical fluids such as carbon dioxide, it was shown that the results accuracy depended greatly on the EOS and the mixture rule used. Therefore one can see how important and difficult to make the choice of the best combination EOS-MR for a given system where much effort to improve the solubility prediction is necessary in the supercritical conditions.

In the present study, five different combinations EOS-MR were tested and the PR-EOS- VDW-MR, combination showed the best results. Consequently it is necessary to develop rules which assist in making the best combination choice EOS-MR. Also great effort remains to be made to ultimately relate the nature or the chemical structure of the involved compounds to the choice of the best EOS-MR combination.

#### 5. Notation

a, b	parameters in Eqns.
u, w	constant
k, l	binary interaction parameters
P	Pressure (bars)
V	volume (m <sup>3</sup> )
R	universal gas Constant (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
T	temperature (K)
y	solite solubility
Z	compressibility factor

#### Greek letters

φ	fugacity coefficient
---	----------------------

#### Subscripts

i, j	components
m	mixture
m, n	number of components

#### Superscripts

c	critical
s	saturation
∞	infinite

#### 6-REFERENCES:

[1] Jun Gao, Liu-Ding Li, Vapor liquid equilibria calculation for asymmetric system using Patel-Teja equation of state with a new mixing rule, Fluid Phase Equilibria 224 (2004) 213-219.

- [2] Haselow J.S, Han S.J., Greenhorn R.A. and Chao K.C., 1986, ACS Symp. Ser. 300, 156–178
- [3] Guha S. and Mardas G., 2001, ‘Modeling of ternary solubilities of organics in supercritical carbon dioxide’, Fluid Phase Equilibria, 187–188, 255–264.
- [4] Reid, R.C, Prausnitz, J.M, Poling, ‘The properties of gases and liquids’, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw Hill, New York.1987.
- [5] Guo-Tang Liu –Kunio Nagahama, J. Supercritical. Fluids, ‘Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids’ (1996) 152-160.,

## **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**

Editor Sauro Pierucci

Copyright 2011, AIDIC Servizi S.r.l, ISBN-978-88-95608-15-0 ISSN 1974-9791

DOI : 10.3303/CET1124127

### **Equation of State-Mixing Rule Combinations Based Assessment of Solid-Fluid Equilibria Modelling at High Pressure for Various Systems**

H. Bezaze, A.-H Meniai\* and W. Louaer

Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Université Mentouri  
Route Ain El Bey Constantine, meniai@yahoo.fr, Tel +213 662 57 14 26

The calculations of solid-fluid equilibrium at high pressure are important for the modelling and the design of processes that use supercritical carbon dioxide, to extract solid solutes. However the main difficulty is the choice of the most appropriate combination of an equation of state (EOS) and a mixing rule (MR). Consequently this work is concerned with the modelling of the solubility of four solid compounds, namely Phenanthrene (PH), Anthracene (AN), Pentachlorophenol (PCP) and Hexachlorobenzene (HCB), in supercritical carbon dioxide.

For each compound the three EOS, namely Peng Robinson (PR), Soave (S) and Redlich Kwong and Soave (RKS) were considered in combinations with van der Waals and Wong-Sandler mixing rules.

For PH and AN, the operating conditions were a temperature of 313K and a pressure range of 87.5-200 bars. The best results for AN and PH were given by the Soave-VDW and the PR-VDW models, respectively.

For PCP and HCB the solubility modeling was performed at 308 K and at pressure ranging from 72 to 200 bars, and the PR-WS and Soave-VW combinations seemed to be the most adequate, respectively.

**Keywords:** Equation of state; mixing rule; van der Waals; Soave, Peng Robinson

## 1. Introduction

Supercritical fluids have an interesting combination of liquid like density and solvency and gas like viscosity, diffusivity compressibility, etc. This has stimulated the development of the supercritical fluid technology which mainly takes advantages of these important and useful properties shown by gases, once compressed up to their critical points and then used as solvents. This is very useful for a great number of industrial sensitive applications like in food, pharmaceutical, waste treatment, polymers and monomers processing and biochemical industries, using instead of traditional organic solvents like *n*-hexane, environmentally safe solvents like supercritical CO<sub>2</sub> which is non flammable, non toxic, chemically inert, odourless, etc.

The design and development of SF processes depend on the ability to model and predict accurately the solid-supercritical fluid equilibria (SFE). However, many of the existing simple predictive models are not sufficiently accurate and are subject to serious errors when used for calculations near critical points. An additional complication is that many of the solute molecules of interest are large and polar, while the solvent molecules such as carbon dioxide tend to be small and of low polarity. This makes the thermodynamics less amenable to the usual modeling methods. Consequently this work is concerned with the modeling of the solubility of certain important compounds, namely Phenanthrene (PH), Anthracene (AN), Pentachlorophenol (PCP) and Hexachlorobenzene (HCB), in supercritical carbon dioxide, where the thermodynamic behaviour of these highly asymmetric systems are described by proposed different models which, generally, involve a combination of an equation of state (EOS) along with a mixing rule (MR). However the choice of the most appropriate combination is not an easy task, as confirmed by Haselow et al (1986) where it was reported that no reliable predictions of SFE can be obtained by means of the cubic EOS along with the usual van der Waals mixing rules and that the choice of the most appropriate mixing rule can be more important than the EOS itself. Consequently this study is carried out in this perspective, in order to assess the capabilities of different combinations EOS-MR in solubility data for the above cited systems.

## 2. Thermodynamic modeling

By means of the isofugacity criteria in the two phases and neglecting any pressure influence on its volume, the solubility of a pure organic solute in the supercritical carbon dioxide is expressed as follows:

$$P_i^s \exp\left(\int_{P^s}^P \frac{V_i^s}{RT} dp\right) = y_i^{sf} \varphi_i^{sf} P \quad (1)$$

with  $P$  and  $P_i^s$  the prevailing pressure and sublimation vapour pressure of the solute at a given temperature  $T$ , respectively,  $\phi_i^{sf}$  the fugacity coefficient of pure solute in the supercritical phase,  $V_i^s$  the solute molar volume at its vapour pressure,  $y_i^{sf}$  is the solute solubility in the supercritical carbon dioxide,  $T$  the prevailing temperature and  $R$  the universal gas constant.

Usual common two parameters equations of state can be expressed by the following general equation (Reid et al, 1978):

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

The two well known equations of state *i.e.* those of Peng-Robinson and Soave are obtained with  $u$  and  $w$  taking integer values as shown in Table 1. The parameters  $a$  and  $b$  are calculated in terms of critical properties as also shown in Table 1.

Table 1: Parameters of the used equations of state

EOS	$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{u^2 + ubV + wb^2}$			
	$u$	$w$	$b$	$a$
Peng Robinson (PR)	2	-1	$\frac{0.0788 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.37464 + 1.542274w - 0.2699w^2$
Soave	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$
Redlich Kwong and Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c T^{1/2}} (1 + fw(1 - T_r^{1/2}))^2$ $fw = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$

Two mixing rules were tested in the present work and are described as follows:

- The van der Waals MR: the mixing parameters are expressed as follows:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (3a);$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m y_i y_j b_{ij} \quad (3b)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j (1 - k_{ij})} \quad (3c); \quad b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)(1 - l_{ij})}{2} \quad (3d)$$

- The Wong-Sandler MR: despite the fact that it is complicated compared to the standard ones such as that of van der Waals, it has been considered in many applications. Its parameters are expressed as follows:

$$a_m = \frac{RTQ_{ws} D_{ws}}{1 - D_{ws}} = RTD_{ws} b_m \quad (5a)$$

$$b_m = \frac{Q_{ws}}{1 - D_{ws}} \quad (5b)$$

$$Q_{ws} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m y_i y_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \right) \quad (5c) \quad D_{ws} = \frac{A_\infty^E}{CRT} + \sum_{i=1}^n \frac{y_i a_{ij}}{RT b_i} \quad (5d)$$

$$C = (\ln \sqrt{2} - 1) / \sqrt{2} \quad (5e) \quad A_\infty^E = \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i^\infty \quad (5f)$$

where  $\gamma_i^\infty$  is the activity coefficient of component  $i$  at infinite dilution and  $k_{ij}$  is an interaction parameter. The fugacity coefficient can be expressed in a general manner as:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i (Z-1)}{b} \ln (Z - b^*) + \frac{a^*}{b^* \sqrt{u^3 - 4w}} \left( \frac{b_i}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{2Z + b^* (u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + b^* (u - \sqrt{u^2 - 4w})} \quad (6a)$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_{j=1}^n y_j T_{cj} P_{cj}} \quad (6b); \quad \delta_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (6c)$$

$$a^* = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (6d); \quad b^* = \frac{bP}{(RT)} \quad (6e)$$

Table 1: Parameters of the two equations of state

System	$k_{ij}$	$\ln \gamma_i^\infty$	$l_{ij}$
PH-CO <sub>2</sub>	0.37	-60.12	-
AN-CO <sub>2</sub>	0.57	-31.97	-
PCP-CO <sub>2</sub>	0.39	-44.40	0
HCB-CO <sub>2</sub>	0.57	-35.74	0

### 3. Results and discussion

The obtained results concerning the binary solubilities of AN, PH, PCP and HCB in supercritical carbon dioxide are compared with experimental data reported in the literature (Guha and Madras, 2001), as shown in the following figures 1 & 2.

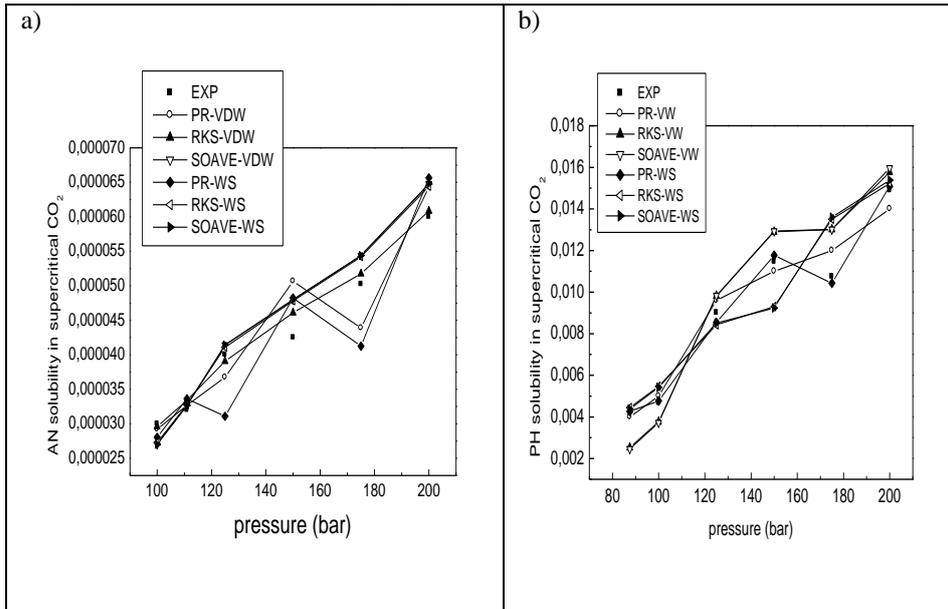


Fig 1 Prediction of the binary solubilities AN and PH at 313.1 K in supercritical carbon dioxide by three different models. Experimental data was taken from (Guha and Madras, 2001).

The obtained solubility of PH in supercritical carbon dioxide has been found to be higher than that of AN. This can be explained by the differences in the intermolecular interactions which are relatively weak for the case of AN for which the results indicate that the Soave-VDW model is more accurate compared to the other five models whereas for PH the PR-VDW gave the best results, as shown in Table 2 where the calculated absolute average relative deviation (AARD) values were used to assess the different models. From Figure 1, it can be seen that all six models correlate reasonably well the solubility of AN and PH in the supercritical fluid at relatively low pressures, contrarily at higher pressures where some deviations from experimental solubility data are shown.

The results of the solubilities of PCP and HCB in supercritical CO<sub>2</sub> are shown as follows:

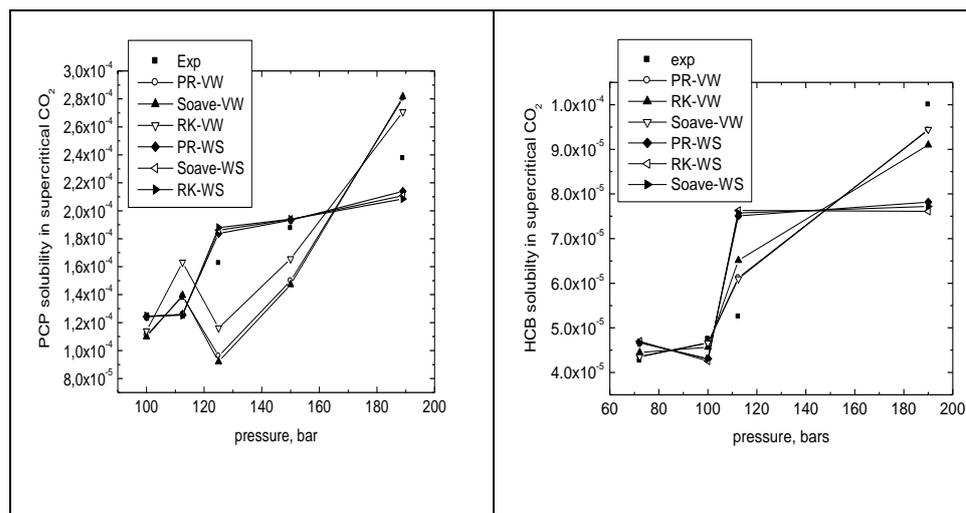


Fig 2: Prediction of PCP and HCB solubilities at 308.15 K in supercritical carbon dioxide by six different models. Experimental data was taken from (Guha and Madras, 2001)

The six models are assessed according to the AARD as shown in Table 2 where Soave-VDW and PR-WS provide the best combinations, for HCB-CO<sub>2</sub> and for PCP-CO<sub>2</sub>, respectively. It is important to note that the two compounds have the same molecular weight but one is non polar and the other polar with very different boiling points.

Table 2: AARD for the 6 thermodynamic models

$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=n} \left  \frac{y_{i,exp} - y_{i,calc}}{y_{i,exp}} \right $						
System	PR-	RKS-	Soave-	PR-WS	RKS-	Soave-
AN-CO <sub>2</sub>	0.0866	0.0387	<b>0.0339</b>	0.1245	0.0696	0.0742
PH-CO <sub>2</sub>	<b>0.06279</b>	0.19563	0.18916	0.083655	0.0776	0.1084
PCP-	0.279	0.11288	0.1741	<b>0.089</b>	0.11288	0.0996
HCB-	0.070	0.1031	<b>0.064</b>	0.20887	0.1031	0.22375

#### 4. Conclusion

Therefore one can see how important and difficult to make the choice of the best combination EOS-MR for a given system where much effort to improve the solubility prediction is necessary in the supercritical conditions. Also great effort remains to be made to ultimately relate the nature or the chemical structure of the involved compounds to the choice of the best EOS-MR combination.

## 5. Notation

a, b	parameters in Eqns.
u, w	constant
k, l	binary interaction parameters
P	Pressure (bars)
V	volume (m <sup>3</sup> )
R	universal gas Constant (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
T	temperature (K)
y	solute solubility
Z	compressibility factor

### Greek letters

$\phi$	fugacity coefficient
$\gamma$	activity coefficient

### Subscripts

i, j	components
ws	Wong-Sandler
m	mixture
m, n	number of components

### Superscripts

c	critical
s	saturation
$\infty$	infinite

## 6. References

Guha S. and Mardas G., 2001, Modeling of ternary solubilities of organics in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 187–188, 255–264.

Haselow J.S, Han S.J., Greenhorn R.A. and Chao K.C., 1986, *ACS Symp. Ser.* 300, 156–178.

Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., 1978, *The properties of gases and liquids*, 4<sup>th</sup> edition, Mc Graw –Hill book, New York.

Wong D.S.H. and Sandler S.I, 1992, *AIChE.J.*, 38, 671.

## Solubility of pentachlorophenol and hexachlorobenzene in supercritical carbon dioxide at high pressure

Bezaze Hassina, Meniai .A.H , Laboratoire de l'ingénierie des procédés d'environnement ,  
Département de chimie industrielle , Université Mentouri Constantine 25000, Algérie

Tel/Fax +213 31 81 88 69; +213 31 88 80 ,e-mail:

[meniai@caramail.com](mailto:meniai@caramail.com)

### Abstract

The calculation of solid-fluid equilibrium at high pressure is important for the modeling and the design of processes that use supercritical carbon dioxide, to extract solid solutes.

Consequently the present work considers the solubility modeling of both polar and non polar organic compounds, such as Pentachlorophenol (PCP) and Hexachlorobenzene (HCB), respectively, in supercritical carbon dioxide (SC) at a constant temperature of 308 K and at a high pressure ranging from 72 to 200 bars. Different thermodynamic models combining an equation of state with an appropriate mixing rule, have been used.

For the PCP solubility modeling, the combination of the Peng Robinson equation of state with the Wong Sandler mixing rule, has given reasonable results, whereas for the case of the HCB solubility, the use of the Soave equation along with the two parameters van der Waal 's mixing rule, has shown interesting results.

Keywords: Solid-fluid Equilibria; Equation of state; Mixing rule; Wong-Sandler; Supercritical carbon dioxide .

### 1. Introduction

Supercritical fluid technology, mainly takes advantages of the important and useful properties shown by gases, once compressed up to their critical point, and used as solvents.

In fact supercritical fluids are characterised by interesting combinations of liquid like and gas like properties. This has been an incentive factor for the development of various processes, particularly for very sensitive application fields such as the food or pharmaceutical industries.

### 2. Thermodynamic modeling

The solubility of the solid in supercritical carbon dioxide is modeled using different equations of state combined with the Wong Sandler or the van der Waal two parameters mixing rules.

Applying the isofugacity criteria for the pure solute, in the two phases and neglecting the pressure effect on its volume [1] leads to the following relationships:

# THERMODYNAMICS MODELS OF ANTHRACENE AND PHENANTHRENE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AT HIGH PRESSURE

\*BEZAZE HASSINA, A.H.MENIAI

INSTITUT OF CHEMICAL INDUSTRY, UNIVERSITY MENTOURI OF  
CONSTANTINE, 25000, ALGERIA  
LABORATORY OF ENGINEERING OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL (LIPE)

E.mail: [hassinachimie@yahoo.fr](mailto:hassinachimie@yahoo.fr)

Tel (213) 81 88 69

Fax (213) 81 88 69

(213) 81 88 80

(213) 81 88 80

---

## Abstract

A new thermodynamic model was developed for modeling the solubilities of solid solutes in supercritical carbon dioxide. The model combines the cubic Soave equation of state (EOS) with the Wong Sandler (WS) mixing rule (MR). The model is applied to correlate the solubilities of Phenanthrene (PH) and Anthracene (AN) in supercritical carbon dioxide at constant temperature  $T=313\text{K}$  in a pressure range of 87.5-200 Bar.

The two compounds have the same molecular weight (178,234g/mol).

The solubility of PH in supercritical carbon dioxide was found to be higher than of AN. This is due to its weak intermolecular interaction.

The model provides a better correlation than the conventional models that use Peng Robinson -EOS (PR-EOS) with Quadratic Van Der Waals (VW) or Wong Sandler (WS) mixing rule (MR).

Keywords: solid-fluid equilibria; Equation of state; mixing rule; Wong Sandler; binary mixture; supercritical carbon dioxide.

---

## Résumé

Toute opération de séparation constitue un des éléments les plus importants dans le domaine du génie des procédés. Cependant leur performance dépend grandement des conditions opératoires de pression, de température, etc.

La connaissance de ces conditions expérimentalement n'est pas toujours facile à réaliser. Il est donc essentiel de disposer de modèles de calcul capables de prédire le plus efficacement possible les équilibres entre phases jusqu'au point critique. Les calculs d'équilibres liquide - vapeur, liquide-liquide et solide-liquide sont très souvent réalisés à l'aide d'une équation d'état cubique. Lorsque ces équations d'état sont appliquées aux mélanges, les interactions moléculaires sont prises en compte par le biais d'un coefficient d'interaction binaire, appelé  $k_{ij}$ , dont la détermination est très délicate, même pour des mélanges simples.

Par conséquent la présente étude concerne principalement deux points essentiels :

- Le problème du choix de la combinaison Equation d'état-Règle de mélanges la plus adéquate pour un système donné;
- La détermination du paramètre d'interaction binaire utilisant un concept de contribution de groupes en fonction de la température directement

L'occasion a été saisie pour insérer de nouveaux groupes dans la matrice des paramètres d'interaction utilisant une technique d'optimisation basée sur l'algorithme génétique et aussi pour étendre le concept prédictif à d'autres équations d'état comme celles de Peng-Robinson (76), Redlich Kwong et Soave.

Les modèles ont été testés sur différents systèmes principalement des hydrocarbures et du CO<sub>2</sub> et les nouveaux groupes introduits sont: N, S, O, OH, CCl<sub>4</sub>, etc. des résultats encourageants ont été obtenus.

### **Mots clés :**

*Fluide supercritique / Extraction supercritique / Wong Sandler / Equation d'état / Equilibre de phases/ Haute pression/ Algorithme génétique/ Coefficient d'interaction binaire.*

## Abstract

Generally Separation techniques are one of the most important steps in the majority of chemical processes. However their performance depends greatly on the operating conditions of pressure, temperature, etc which are not experimentally always available or easy to measure. Therefore it is important to have thermodynamics models capable to determine these conditions and particularly at phase equilibrium as more effectively as possible to the critical points.

Calculations of liquid- vapour, liquid-liquid and solid-liquid phase equilibria are very often carried out using a cubic equation of state which involve a binary interaction parameter,  $k_{ij}$ , which takes into account the molecular interactions when mixtures are considered

Therefore the present work mainly concerns two major points:

- The choice of the most appropriate combination Equation of state- Mixing rule for a given system;
- The determination of the binary interaction parameters using a group contribution concept in term of temperature directly.

The opportunity was taken to insert new groups in the interaction parameters matrix by using an optimisation technique based on the genetic algorithm and to introduce the predictive concept to other equations of state such as Peng-Robinson (76), Redlich Kwong and Soave.

The models were tested on different systems mainly hydrocarbons and CO<sub>2</sub> and the newly introduced groups were N, S, O, OH, CCl<sub>4</sub>, etc and encouraging results were obtained

### **Key words:**

*Supercritical Fluid Extraction/ Wong Sandler/ Equation of state/ phase equilibrium / High pressure/ Genetic algorithm/ Binary interaction.parameter*

## ملخص

عملية الفصل يشكل احد العناصر الهامة في مجال الهندسة العملياتية. غير ان اداء يتوقف الى حد كبير ظروف فهم هذه الشروط والصورة ليس بالامر اليسير دائما. ولذلك فان من تشغيل الضغط درجة الحرارة الخ الضروري توفير نماذج حساب قادرة على التنبؤ بصورة افضل على التوازن بين المراحل الى نقطة حرجة ان الحسابات على التوازنات السائل - البخار, السائل السائل وقوى السائل غالبا ما تقدم المساعدة الى المعادلة

الدولة الاقصى. وعندما تكون هذه المعادلات الدولة تطبق على المخاليط بالتجربة التفاعل الجزيئي في الاعتبار بما فيها تحديد الحساسة, حتى ولو مزائج بسيطة, kij, عن طريق معامل التفاعل الثنائية,

مزائج من اكثر ملائمة نظام مارجاتا مشكلة اختيار الجمع بين: ولذلك, فان هذه الدراسة اساسا مجالين اساسيين مارجاتا تحديد معيار للتفاعل باستخدام مفهوم الثنائية مساهمة المجموعات في درجات الحرارة مباشرة; معين كلمة رئيسية

الضغط/التوازن مرحلة/الحالة معادلات/ساندلر وونغ / الحرج فوق استخراج / الحرجة فوق السوائل  
الثنائي التفاعل معامل/ الجينية الخوارزمية العالي,