

M0010/97A

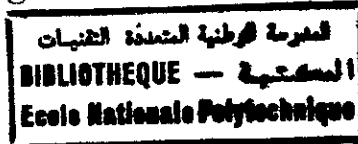
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Departement de Genie-Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par
M^{me} BENDAOUZ née YAHIAOUI Ouardia
Ingénieur d'Etat à l'ENP



THEME

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EQUILIBRE
LIQUIDE-VAPEUR DU MELANGE BINAIRE
CO₂-C₂H₅OH AU VOISINAGE DU
CO₂ SUPERCRITIQUE

Proposée par:
M^r Pr R.BELABBES
Professeur ENP

Dirigée par:
M^{me} O.BENSEBIA
Chargée de cours USTHB

Soutenue le 25 juin 1997 devant le jury composé de:

| | | |
|-------------------------------|------------------------|------------|
| M ^r Pr.C.E CHITOUR | Professeur ENP | Président |
| M ^{me} R.DERRICHE | Chargée de cours ENP | Examineur |
| M ^r A.DAHMANI | Docteur en sciences | Examineur |
| M ^r BENYOUSSEF | Chargé de cours ENP | Examineur |
| M ^r R.BELABBES | Professeur ENP | Rapporteur |
| M ^{me} O.BENSEBIA | Chargée de cours USTHB | Rapporteur |

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach. ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Departement de Genie-Chimique

THESE DE MAGISTER

Présentée par
M^{me} BENDAOU D née YAHIAOUI Ouardia
Ingénieur d'Etat à l'ENP

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THEME

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EQUILIBRE
LIQUIDE-VAPEUR DU MELANGE BINAIRE
CO₂-C₂H₅OH AU VOISINAGE DU
CO₂ SUPERCRITIQUE

Proposée par:
M^r Pr R.BELABBES
Professeur ENP

Dirigée par:
M^{me} O.BENSEBIA
Chargée de cours USTHB

Soutenue le 25 juin 1997 devant le jury composé de:

| | | |
|-------------------------------|------------------------|------------|
| M ^r Pr.C.E CHITOUR | Professeur ENP | Président |
| M ^{me} R.DERRICHE | Chargée de cours ENP | Examineur |
| M ^r A.DAHMANI | Docteur en sciences | Examineur |
| M ^r BENYOUSSEF | Chargé de cours ENP | Examineur |
| M ^r R.BELABBES | Professeur ENP | Rapporteur |
| M ^{me} O.BENSEBIA | Chargée de cours USTHB | Rapporteur |

ENP 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach. ALGER

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو المساهمة في وصف توازن الأطوار للخليط الثنائي ثنائي كربون - ايثانول بالقراب من النقطة الحرجة لثنائي كربون. يتم حساب معاملات الانضغاطية للمواد النقية ثم للخليط و ذلك بتطبيق عدد من معادلات الحالة مع قواعد للخليط مختلفة. كما قمنا بحساب للحصول على الرسم البياني لأطوار للثنائي ثنائي كربون - ايثانول عند درجات حرارة مقارنة لدرجة حرارة ثنائي كربون الحرجة.

Résumé:

L'objectif de ce travail est de contribuer à la description de l'équilibre de phases du mélange binaire CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ au voisinage du point critique du CO_2 . Les coefficients de compressibilité et les fugacités des corps purs puis du mélange sont estimés en appliquant les différentes équations d'état (Peng-Robinson, Soave-Redlick-Kwong, Patel-Teja et l'équation cubique à trois paramètres) avec différentes règles de mélange. Un calcul Flash a été établi pour déterminer les diagrammes de phases du système CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à des températures proches de la température critique du CO_2 .

Abstract:

The objective of this work is to contribute to the description of the phase equilibrium of the binary mixture CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in the vicinity of the critical point of CO_2 . The compressibility coefficients and the fugacities of the pur components and the mixture are estimated by different equations of state (Peng-Robinson, Soave-Redlick-Kwong, Patel-Teja and the cubic equation with three parameters) with a set of mixing rules. A Flash calculation was established to determine the phase diagrams of the CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system at temperatures near the critical temperature of CO_2 .

REMERCIEMENTS

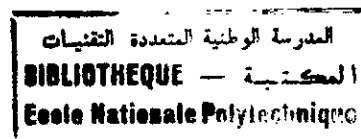
Je tiens à présenter mes remerciements au Pr. Belabbes pour avoir proposé ce travail et à M^{me} Bensebia pour l'avoir dirigé en y accordant le plus grand soin.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté à participer à l'appréciation de ce travail.

J'exprime ma sincère reconnaissance à ma famille qui m'a soutenue tout au long de mon travail, ainsi qu'à mon amie Salima pour son aide précieuse.

Je remercie enfin tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE



| | Page |
|--|------|
| Introduction..... | 1 |
| Chapitre I : Généralités sur les fluides supercritique | |
| I.1 Définition..... | 2 |
| I.2 Le dioxyde de carbone..... | 3 |
| I.3 Applications..... | 4 |
| Chapitre II: Diagramme de phases des mélanges ayant un fluide supercritique | |
| Diagramme de phases des mélanges binaires..... | 6 |
| Chapitre III: Modélisation thermodynamique des équilibres de phases | |
| III.1 Techniques expérimentales..... | 17 |
| III.2 Calcul des équilibres liquide-vapeur..... | 18 |
| III.1.1 Conditions d'équilibres..... | 18 |
| III.1.2 Calcul du coefficient de fugacité..... | 19 |
| III.3 Les équations d'état..... | 20 |
| III.2.1 Modèles proposés..... | 20 |
| III.2.2 Règles de mélange et coefficients de fugacité..... | 23 |
| III.4 Calcul Flash..... | 26 |
| III.5 Recherches bibliographiques..... | 29 |
| Chapitre IV: Résultats et Analyse | |
| IV.1 Détermination des propriétés thermodynamiques..... | 32 |
| IV.1.1 Corps purs..... | 32 |
| IV.1.1.1 Coefficient de compressibilité..... | 32 |
| IV.1.1.2 Fugacités..... | 38 |
| IV.1.2 Mélange binaire..... | 39 |
| IV.1.2.1 Coefficient de compressibilité..... | 39 |
| IV.1.2.2 Fugacités..... | 42 |
| IV.2 Calcul Flash..... | 46 |
| IV.2.1 Programmes de calcul..... | 46 |
| IV.2.2 Diagrammes d'équilibre..... | 46 |
| IV.2.3 Coefficient de partage..... | 49 |
| IV.2.4 Taux de vaporisation..... | 51 |
| Conclusion Générale..... | 54 |
| Bibliographie | |
| Nomenclature | |
| Index des figures | |
| Index des tableaux | |



Annexe AI: Tableaux des résultats

Annexe AI.1: Coefficients de compressibilité et fugacités des corps purs (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Annexe AI.2: Coefficients de compressibilité et fugacités du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Annexe AI.3: Equilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

**Annexe AII: Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange
(CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)**

Annexe AIII: Organigrammes

Annexe AIII.1: Organigramme ELV

Annexe AIII.2: Organigramme FLASH

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION:

Les fluides supercritiques font l'objet d'un très vif intérêt des chercheurs car leurs propriétés physico-chimiques particulières permettent d'envisager leurs applications dans de nombreux domaines (extraction à partir de produits solides, fractionnement de charges liquides, chromatographie avec éluant supercritique, mise en oeuvre de réactions chimiques...).

L'intérêt que suscitent les fluides supercritiques est surtout lié à leurs propriétés de solvants à géométrie variable: excellents solvants dans les conditions supercritiques, très mauvais solvants à l'état de gaz comprimés. La solubilité varie considérablement avec la masse volumique du fluide.

Une part de l'intérêt des fluides supercritiques est liée aux propriétés du dioxyde de carbone (CO_2) dont les coordonnées critiques ($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=7.38$ MPa) permettent l'emploi à une température voisine de l'ambiante, et à des pressions acceptables (de 8 à 20 MPa); bon marché et abondant, le CO_2 présente l'avantage décisif d'être non toxique, non combustible et naturel, ce qui le désigne à être un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmetologiques....

Le développement de l'utilisation des propriétés de solvant des fluides supercritiques nécessite la prédiction par la thermodynamique des équilibres mettant en jeu des fluides dans leur état critique.

L'objectif de notre étude est l'étude de l'équilibre de phases du système binaire CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Dans la première partie on déterminera les coefficients de compressibilité et les fugacités des corps purs et ce en utilisant plusieurs équations d'état à savoir:

- L'équation d'état de Peng-Robinson
- L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong
- L'équation d'état de Patel-Teja
- L'équation d'état cubique à trois paramètres

Dans la seconde partie les mêmes propriétés thermodynamiques ont été déterminées pour le mélange binaire CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et ce en appliquant les équations d'état de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-kwong avec la règle de mélange conventionnelle, la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid, la règle de mélange de Margules et la règle de mélange de Van Laar, l'équation d'état de Patel Teja avec le modèle de Wilson et l'équation d'état cubique à trois paramètres avec les règles de mélange de Van der Waals.

La dernière partie portera sur le calcul Flash du système binaire CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (à l'état critique). La prévision par différentes équations d'état de l'équilibre liquide-vapeur à différentes températures nous a permis d'établir un diagramme de phases et, de déterminer les coefficients de partage du CO_2 .

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES
FLUIDES SUPERCRITIQUES

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

I.1 DEFINITION:

L'état thermodynamique d'un composé est déterminé par trois variables: la pression P , le volume V et la température T . Il existe pour toute substance pure, une relation entre ces trois variables, connue sous le nom d'équation d'état et représentée par une surface caractéristique dans le référentiel à trois dimensions P, V, T . La figure 1 est une projection sur le plan P, T de la surface P, V, T . La courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine par un point C , appelé point critique, il correspond à une température critique T_c et à une pression critique P_c . En C , on a ainsi un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux que l'on appelle état critique. L'état supercritique est obtenu pour des températures supérieures à la température critique et pour des pressions supérieures à la pression critique. [1] et [2]

Au delà du point critique, le fluide n'est ni un liquide, ni un gaz, mais se présente comme un fluide dense, peu visqueux. Il possède à la fois les propriétés des solvants liquides et des solvants gazeux. En effet comme le présente le tableau 1, les fluides supercritiques ont une masse volumique légèrement inférieure à celles des liquides, une diffusivité intermédiaire entre celles des gaz et des liquides, et une viscosité proche de celles des gaz. [3]

| Tableau 1: Ordre de grandeur de la masse volumique ρ , de la viscosité η et du coefficient de diffusion D pour les liquides, les gaz et les fluides supercritiques. [1] | | | |
|---|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | $\rho(\text{kg/m}^3)$ | $\eta(\text{cp})$ | $D(\text{m}^2/\text{s})$ |
| gaz 1 atm, 15-30°C | 0.6 2 | $(1-3) 10^{-2}$ | $0.1 10^{-4}$ $0.4 10^{-4}$ |
| fluide supercritique T_c, P_c $T_c, 4P_c$ | 200-500 400-900 | $(1-3) 10^{-2}$ $(3-9) 10^{-2}$ | $0.7 10^{-7}$ $0.2 10^{-7}$ |
| liquides (solvants organiques, eau) 1 atm, 15-30°C | 600 1600 | 0.2 3 | $0.2 10^{-9}$ $2.0 10^{-9}$ |

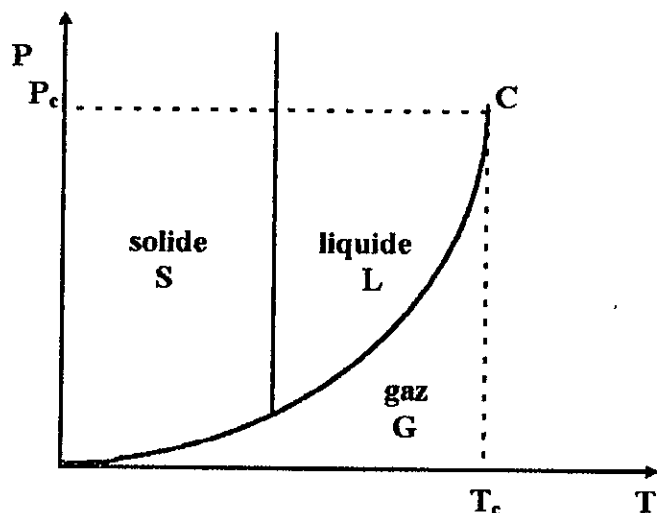


Figure 1: Diagramme P-T pour un corps pur

I.2 LE DIOXYDE DE CARBONE:

Une part de l'intérêt des fluides supercritiques est liée aux propriétés du dioxyde de carbone dont les coordonnées critiques ($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=7.38\text{ MPa}$) permettent l'emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions acceptables. Son coefficient de diffusion élevé, lui confère de bonnes propriétés de transport, et sa faible viscosité proche de celles des gaz autorise un transfert de matière relativement rapide au sein de la phase supercritique.

Comme le montre la figure 2, la viscosité varie brutalement au voisinage du point critique. De plus, des mesures expérimentales montrent que la viscosité d'un fluide supercritique varie très peu avec la température à masse volumique constante et augmente avec la pression à température constante [4]. Cependant, même à pression supérieure à la pression critique, la viscosité du CO_2 reste faible.

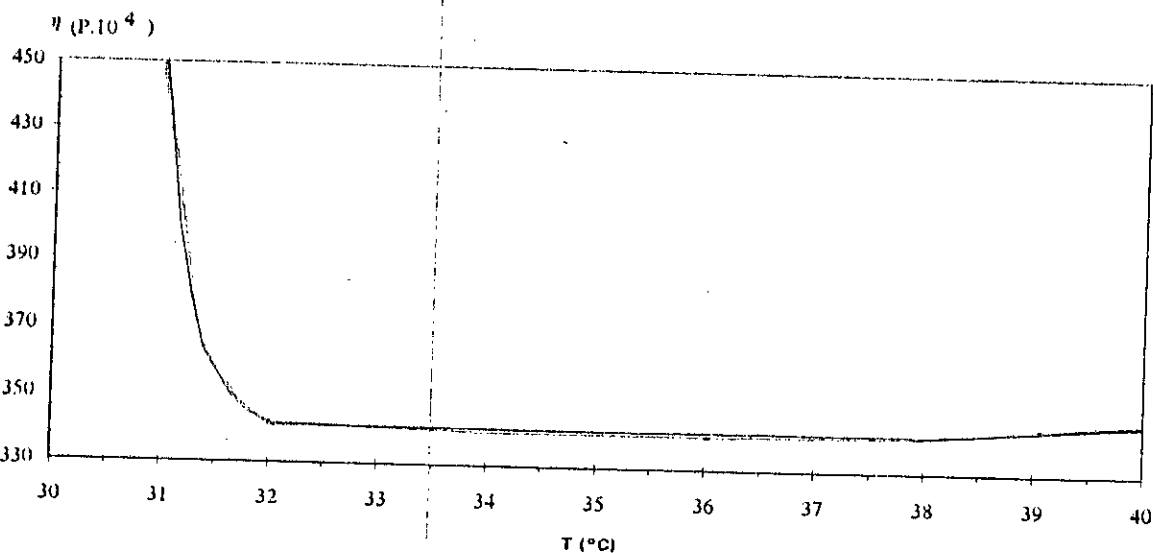


Figure 2 : Variation de la viscosité du CO_2 pur au voisinage de son point critique

Le dioxyde de carbone liquide ($\rho = 1230\text{ kg m}^{-3}$) aurait une polarité voisine de celle de la pyridine (solvant polaire) (figure 3). Sa masse volumique à l'état supercritique peut varier entre 200 et 1000 kgm^{-3} , mais dans la plupart des procédés, la masse volumique descend rarement en dessous de 600 à 700 kgm^{-3} , de sorte que son paramètre de solubilité varie entre ceux du

pentane et du toluène (solvants peu polaires). Selon les conditions de température et de pression, le CO₂ supercritique est un fluide apolaire ou peu polaire.

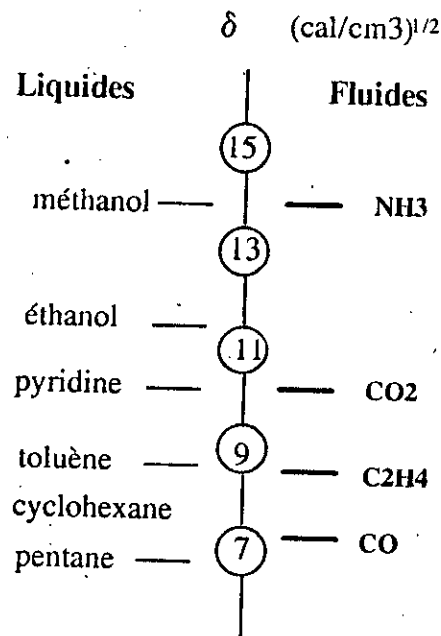


Figure 3: Paramètres de solubilité de quelques solvants usuels (valeurs de δ à l'état liquide sous 1 atm) et valeurs de $\delta=1,25 P_c^{0,5}$ de quelques fluides à l'état liquide ($\rho=\rho_{liq}$)

Du fait de sa faible polarité le CO₂ n'est pas un " bon solvant " vis à vis des molécules polaires et/ou à fort poids moléculaires [5]. L'addition d'un tiers corps appelé modificateur polaire ou cosolvant ou encore entraîneur, permet de modifier la solubilité des composés dans le CO₂ en modifiant le paramètre de solubilité de celui-ci.

I.3 APPLICATIONS: [3] et [6]

Les applications extractives du CO₂ supercritique concerne actuellement des domaines de plus en plus variés: huiles végétales, extraction d'arômes, pesticides ...

I.3.1 Extraction fluide-liquide:

Il existe peu d'exemples de procédés dans ce domaine, bien que sa mise en oeuvre soit moins compliquée que celle des procédés liés à la manipulation de matières solubles en " batch ". Le tableau 2 rassemble les diverses applications de l'extraction fluide-liquide.

| | Developpements industriels | Commentaires |
|--|---|-----------------------------------|
| Déterpénération des essences d'agrumes | Unités industrielles pilotes (U.S.A) | Séparation difficile |
| Arômes boissons fermentées ou distillées | Développement en cours | Haute sélectivité Arômes/Ethanol |
| Corps gras *lécithine (huiles végétales) *acide gras (huile de poisson) *Elimination du cholesterol et fractionnement du beurre | Pilote Pilote Recherche/Pilote (Japan, U.S.A, Europe) | Developpement industriel en cours |
| Détoxification des eaux polluées | Unités industrielles pilotes (U.S.A) | Extraction d'aromatiques chlorés |
| Elimination des pesticides d'huiles | Recherche | |
| Purification de produits chimiques *autres alcools et azeotropes *produits pharmaceutiques | Recherche/Pilote dans de nombreux pays | |

I.3.2 Extraction fluide-solide:

C'est dans le domaine de l'extraction fluide-solide que l'on rencontre le plus d'applications à grandes échelles.

L'extraction par fluide supercritique présente l'avantage, par rapport à l'extraction avec solvant organique, de permettre d'extraire des produits lourds à basse température, et d'isoler des produits thermosensibles dans des conditions douces.

Le tableau 3 présente les principaux procédés de séparation par fluide supercritique dans ce domaine.

| Objectif | Solvant utilisé | Opérateur | Description |
|---|------------------------|---|---|
| Décaféination du café | CO ₂ (+eau) | HAG(RFA) General foods (U.S.A) | fixation de la cafeine sur charbon actif (non récupération) Démarrage en 1987 Absorption de la caféine dans l'eau |
| Décaféination du thé | CO ₂ | SKW Trosberg (RFA) | Démarrage en 1976 |
| Extraction des résines amérisantes du houblon | CO ₂ | SKW (RFA) United Brewereis (Australie) Pfizer (U.S.A) | Démarrage en 1976 Démarrage en 1980 Démarrage en 1985 |
| Extraction d'épices | CO ₂ (+eau) | SKW (RFA) Pfizer-cal (France) Flavex (RFA) Mori Seiyun (Japan) | Petite production en 1987 Démarrage industriel en 1989 |
| Extraction d'huiles essentielles | CO ₂ | SKW KRUPP (RFA) Pfizer et autres | |

CHAPITRE II :
DIAGRAMMES DE PHASES

CHAPITRE II: DIAGRAMMES DE PHASES

Le comportement thermodynamique des mélanges est très complexe au voisinage et au-delà des points critiques de leurs constituants et ceci même pour un mélange binaire simple dans lequel les composés sont chimiquement similaires mais qui diffèrent par la taille des molécules tel que le mélange binaire méthane-nhexane . Pour une extraction au fluide supercritique donnée les composés du mélange ne diffèrent pas seulement par la taille des molécules mais aussi par la forme, la structure et la polarité. [7] et [8]

Nous allons dans ce qui suit décrire les diagrammes de phase des mélanges binaires .

Tout d'abord nous allons définir certaines abréviations utilisées dans la représentation de ces diagrammes.

-La LCST (lower critical solution temperature: température critique inférieure de la solution) est la température à laquelle les courbes des deux liquides fusionnent de façon critique pour former une seule phase liquide quand la température est abaissée . La LCST est aussi la température à laquelle a lieu la même transition mais en présence d'une phase gazeuse non critique .

-L'UCST (upper critical solution temperature: température critique supérieure de la solution) est la température à laquelle les courbes des deux liquides fusionnent de façon critique pour former une seule phase liquide quand la température est augmentée. L'UCST est inférieure à la LCST.

-L'UCEP (upper critical end point: point critique final supérieur)

Pour les systèmes liquide fluide supercritique , l'UCEP est le point d'intersection de la courbe UCST et de la courbe à trois phases liquide liquide vapeur(LLV).A l'UCEP une phase liquide et une phase vapeur fusionnent de façon critique pour former une phase liquide unique en présence d'une autre phase liquide non critique quand la température est augmentée. [7]

Diagrammes de phases des mélanges binaires: [7]

Sur la figure 4 sont représentés les diagrammes pression-composition P-x de mélanges binaires. Scott et Van Konynenburg ont démontré que les diagrammes de phase binaires peuvent être qualitativement décrits en utilisant l'équation d'état de Van der Waals et être classés en cinq types.

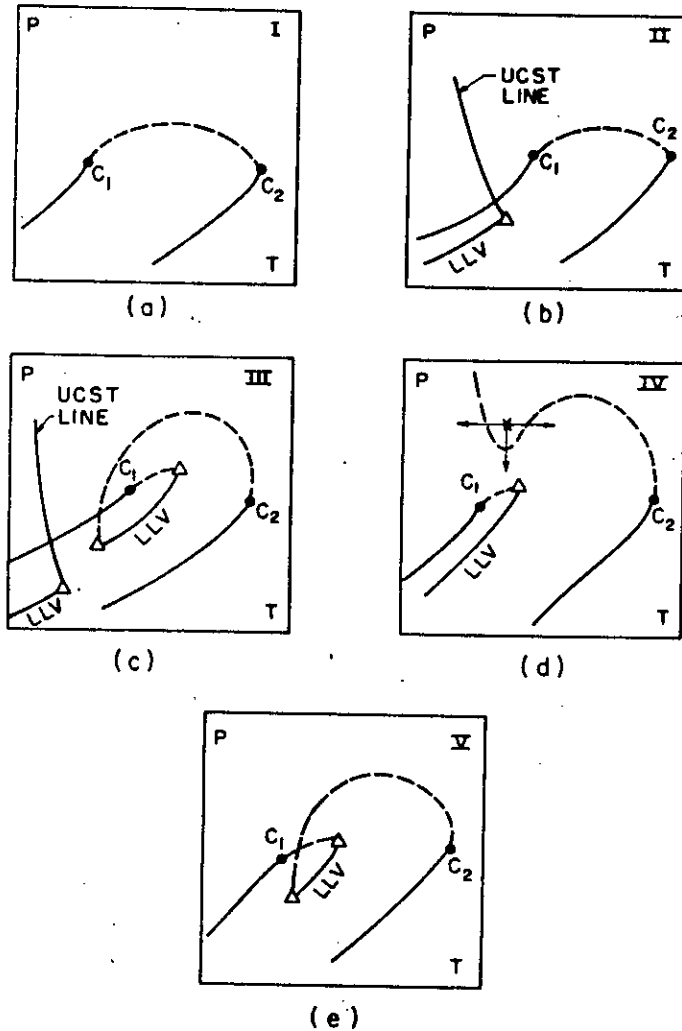


Figure 4 : Courbes de diagrammes de phase des mélanges binaires.
Points C_1 et C_2 : points critiques des composants 1 et 2
Courbe en pointillés : courbe du mélange critique
Triangles : points critiques flaux

Type 1:

C'est le plus simple des diagrammes de phase. Dans ce type de diagramme la courbe du mélange critique se déplace de façon continue entre les deux points critiques des composants du mélange. Les systèmes de type 1 sont généralement composés de constituants chimiquement similaires ou qui ont des propriétés critiques de même ordre de grandeur.

La figure 5 représente les diagrammes P-x ,P-T et P-T-x de type 1. Ces derniers sont construits par compilation d'un nombre d'isothermes P-x. x représente la composition du composant lourd.

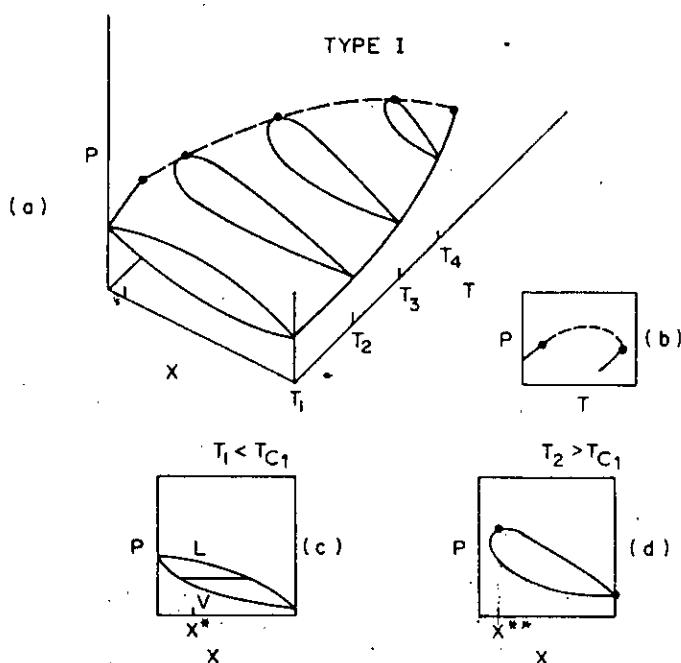


Figure 5: Diagrammes de phases des mélanges binaires de type 1

La figure 5.c représente un diagramme P-x à une température T_1 inférieure à la température critique des deux composants . L'enveloppe vapeur-liquide coupe l'axe de pressions en deux points la pression de vapeur du composant 1 [$P_1^{vap}(T_1)$] et la pression de vapeur du composant 2 [$P_2^{vap}(T_2)$].

Si nous déterminons le diagramme P-x à une température T_2 supérieure à T_{c1} (figure 5.d), l'enveloppe (V-L) est similaire à celle décrite sur la figure 11.c ; cependant , elle coupe l'axe des pressions seulement à $P_2^{vap}(T_2)$. Puisque T_2 est supérieure à T_{c1} la partie gauche de l'enveloppe ne coupe pas l'axe des pressions car la ligne V-L pour le composant 1 n'est jamais coupée à cette température .

Si nous faisons l'expérience avec un mélange de composition globale x^{**} , l'intersection de l'enveloppe V-L à la pression la plus élevée correspond au mélange critique à T_2 et x^{**} .

Comme les diagrammes P-x sont déterminés à des températures de plus en plus élevées , les points critiques du mélange sont déterminés comme une fonction de la pression et de la composition (figure 5.a). Si ce diagramme P-T-x est projeté sur un diagramme P-T, une courbe de mélange critique est observée telqu'il est montré sur la figure 5.b.

Parmi les systèmes de type 1 nous citons les mélanges binaires dioxyde de carbone- n hexane et dioxyde de carbone-toluène (figure 6).

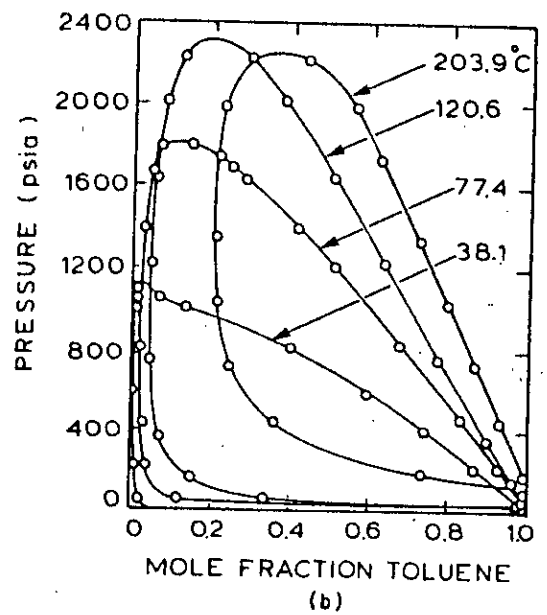
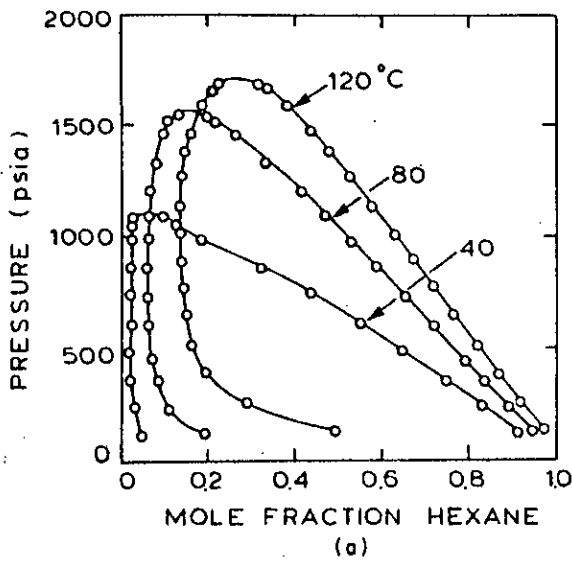


Figure 6: Diagrammes P-x des systèmes CO_2 -n hexane et CO_2 - toluène

Type 2:

Il présente certaines similarités avec le type 1 . Dans ce cas la courbe du mélange critique est aussi une courbe continue entre les points critiques des deux composants . Cependant , il existe une région sur le diagramme P-T (figure 4.b) où trois phases sont en équilibre (L-L-V) à des températures inférieures aux températures critiques des deux constituants . La représentation à trois dimensions P-T-x de la région LLV est montrée sur la figure 7 .

Un exemple de mélange binaire de type 2 est le mélange binaire C_2H_4 - CH_3OH (figure 8) . [9]

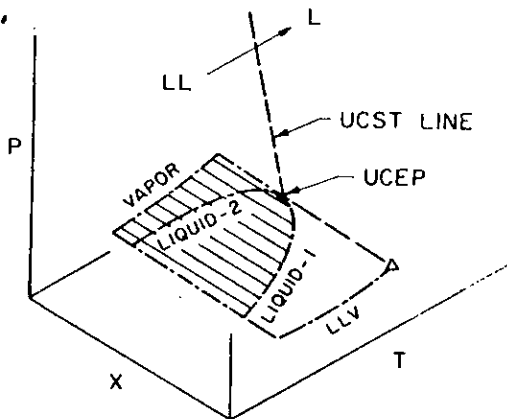


Figure 7: Diagramme P-T-x pour la région liquide liquide vapeur d'un mélange binaire

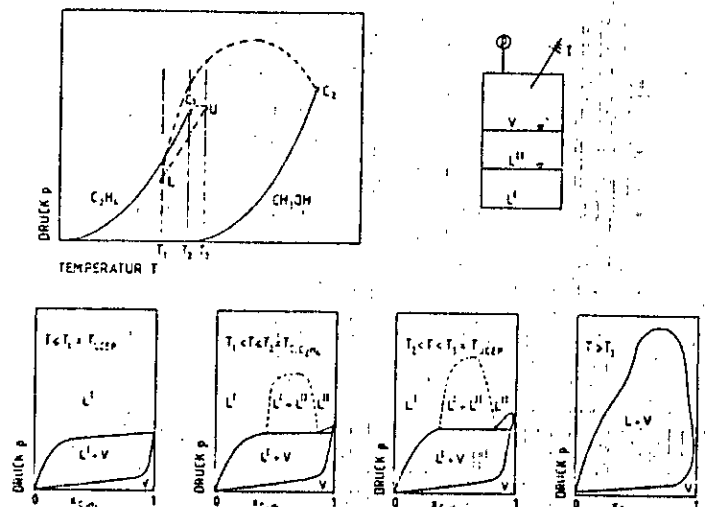


Figure 8: Diagrammes de phase pour le système $\text{C}_2\text{H}_4(1)\text{-CH}_3\text{OH}(2)$

Type 3:

Tel qu'il est représenté sur la figure 4.c, il se distingue par l'apparition d'une région LLV très proche du point critique du constituant le plus volatil. La branche de la courbe de mélange critique commençant au point critique du composant ayant la température critique la plus élevée entrecoupe la ligne LLV à la température critique inférieure de la solution (LCST). L'autre branche de la courbe qui commence au point critique du deuxième composant entrecoupe la ligne LLV à l'UCEP. Aux températures inférieures à la LCST, une région LLV apparaît similaire à celle trouvée pour le type 2.

Sur le diagramme P-T-x de la figure 9.a nous voyons d'abord le cas simple décrit ultérieurement de diagramme P-x à une température $T_1 < T_{c1}$. Si la température est légèrement augmentée à T_2 le diagramme P-x sur la figure 9.c prend la forme d'un système qui tend vers une immiscibilité du liquide (la phase liquide unique de l'enveloppe V-L est sur le point de se diviser en deux phases liquides pour former un mélange à trois phases LLV). Ceci est montré sur la figure 9.c par la droite sur la courbe de bulle. Si la température est augmentée juste légèrement, deux liquides vont apparaître avec la phase vapeur.

L'inflexion horizontale sur la courbe de bulle représente la localisation de la LCST. Une branche de la courbe du mélange critique entrecoupe la ligne LLV précisément en ce point, comme on le voit sur la figure 9.a.

A la température T_3 (figure 9.d) si la composition globale du mélange est inférieure à x^* , un point critique L_1 -V est observé à une pression correspondant au sommet de l'enveloppe L_1 -V. D'autre part si la composition globale du mélange est supérieure à x^* , le point critique LL est à une pression correspondant au sommet de l'enveloppe LL.

Pour une température T_4 supérieure à T_{c1} , l'enveloppe L-V qui est au dessus de la ligne LLV se retrécit en un point d'inflexion horizontale. A des températures supérieures à T_4 une simple boucle P-x est observée.

La figure 10 donne des exemples de mélanges de type 3 avec l'éthylène supercritique.

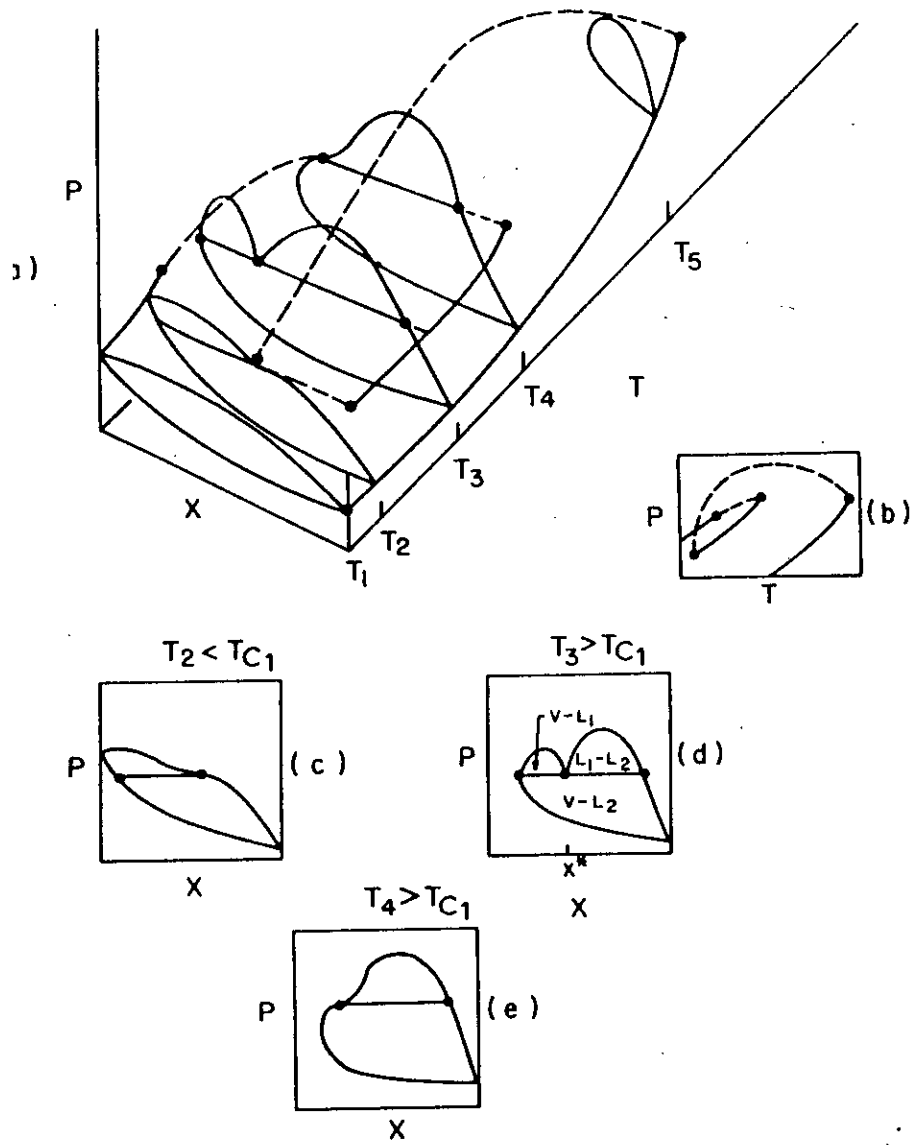


Figure 9: Diagrammes de phase des mélanges binaires de type 3

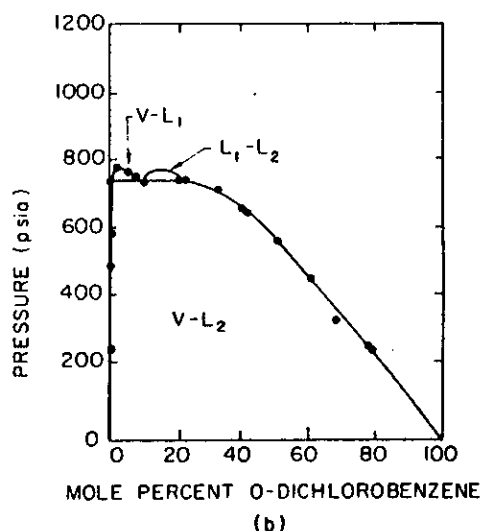
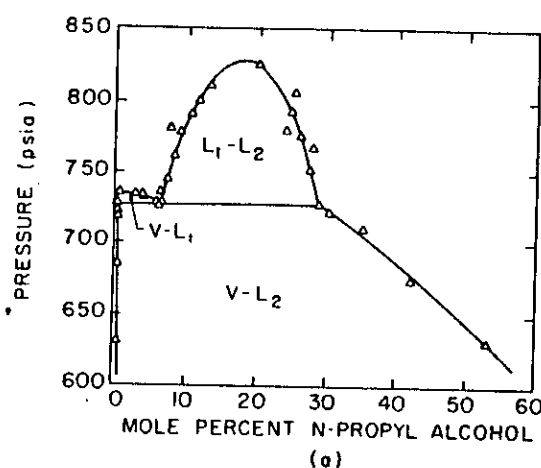


Figure 10: Mélanges de type 3 obtenus à 14.5°C
 (a) éthylène-n-propanol (b) éthylène-o-dichlorobenzène

Type 4:

Comme le montre la figure 4.d la courbe de mélange critique a deux branches . Celle qui commence à partir du point critique du composant le moins volatil ne coupe plus la région LLV . La branche de températures inférieures est similaire à celle décrite au type3.

A T_1 (figure 11.c) un équilibre LLV est déjà établi. En partant d'un mélange de composition globale inférieure à x^* nous rencontrons au dessus de la ligne LLV une enveloppe V-L qui coupe l'axe des pressions à P_1^{vap} . Par contre pour des compositions supérieures à x^* , l'enveloppe L-L n'a plus la forme d'un dome fermé avec un point critique . Les deux branches de l'enveloppe divergent à hautes pressions . Ce type de phase liquide liquide est représentatif des mélanges dans lesquels les composants sont très différents tels que les mélanges hydrocarbure-eau.

A T_2 (figure 11 d) l'enveloppe V-L n'a plus de contact avec l'axe des pressions car la ligne d'équilibre V-L du composant le plus léger n'est jamais coupée à cette température.

A T_3 , température supérieure à l'UCEP (triangle sur la figure 11.b) deux phases existent et la courbe du mélange critique n'est pas coupée. Pour éviter toute confusion le diagramme P-x de la figure 11.e n'est pas inclus dans le diagramme P-T-x

Un cas intéressant est celui ou la température est augmentée à T_4 (figure 11.f) . L'enveloppe V-L présente un dome fermé avec un point critique à une pression modérée . Une seule phase fluide existe à cette température pour des pressions plus élevées que la pression du mélange critique.Cependant , si la pression augmente encore la phase fluide se divise en deux phases .

Deux droites d'équilibre sont représentées dans les deux régions à deux phases . Suivant la composition globale du mélange nous pouvons obtenir deux points critiques . L'un est au maximum de l'enveloppe V-L en augmentant la pression d'une façon isotherme d'une faible valeur

à une valeur modérée. L'autre point critique du mélange est au minimum de l'enveloppe fluide-liquide qui existe à hautes pressions.

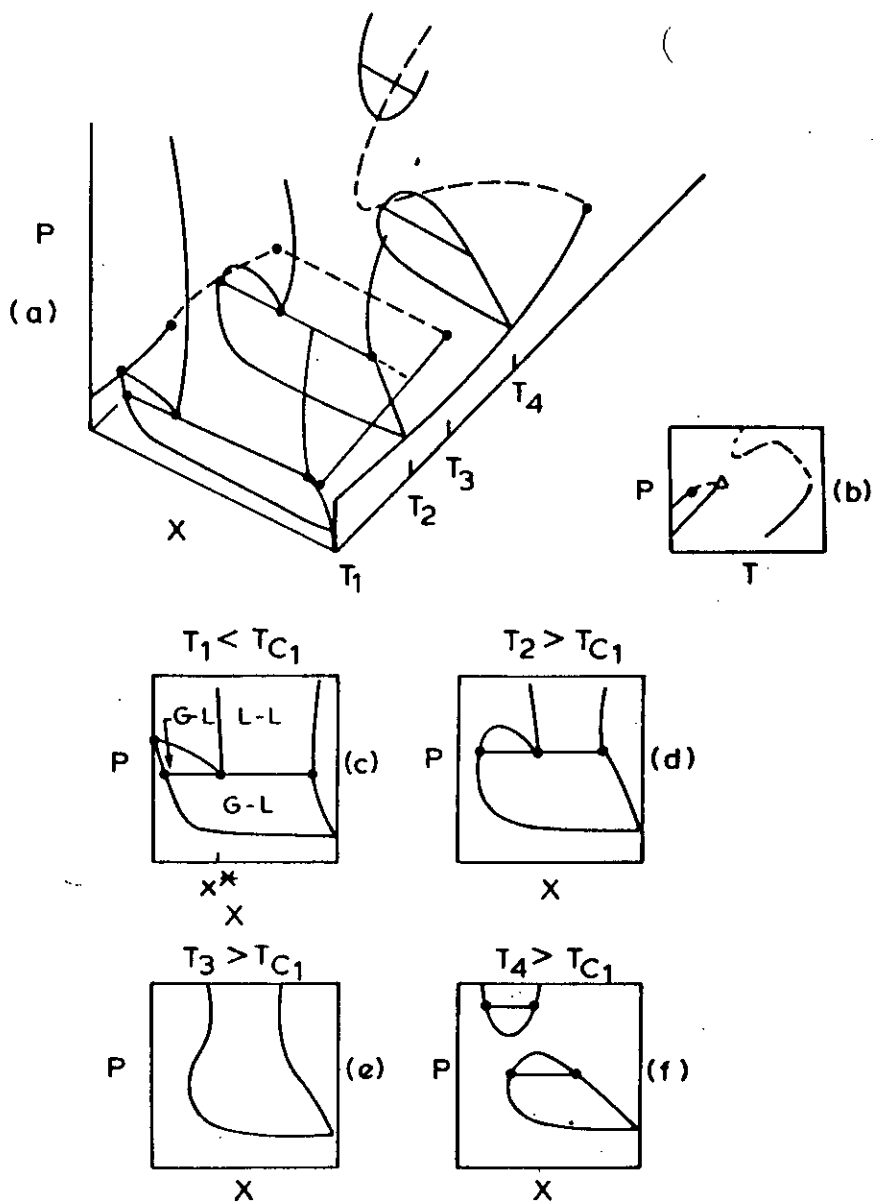


Figure 11: Diagrammes de phase des mélanges binaires de type 4

Le système CO₂-squalane est un exemple de mélange de type 4 (figure 12). A 53°C les deux phases ne fusionnent pas en une seule phase fluide, tandis qu'à 60 °C les deux phases se fusionnent en une phase fluide unique approximativement à 500 atm puis se divise en deux phases en augmentant la pression aux alentours de 1050 atm. Ces deux isothermes sont similaires aux isothermes T₃ et T₄ sur les figures 11.e et 11.f. Le système CO₂-H₂O est aussi un exemple de mélange de type 4 (figure 13). [10]

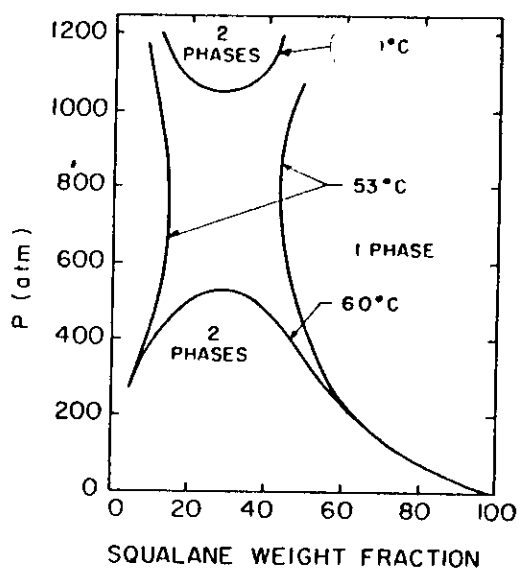


Figure 12: Diagramme P-x pour le système CO₂-squalane

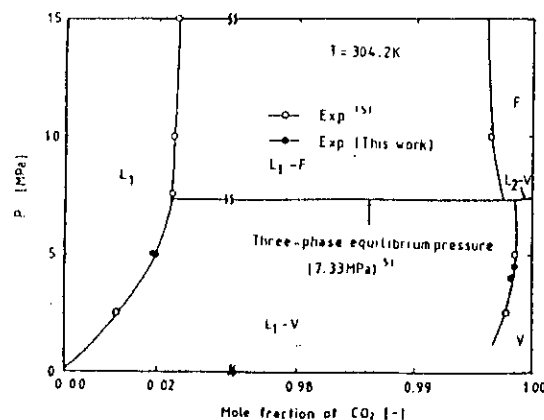


Figure 13: Diagramme P-x pour le système CO₂-H₂O

Finalement nous notons que la branche de la courbe du mélange critique qui commence du point critique du composant le moins volatil peut avoir actuellement plusieurs formes comme le montre la figure 14 (les courbes de pression de vapeur pour le squalane, le 2,5-hexanediol et l'hexadecane ne sont pas représentées sur la figure).

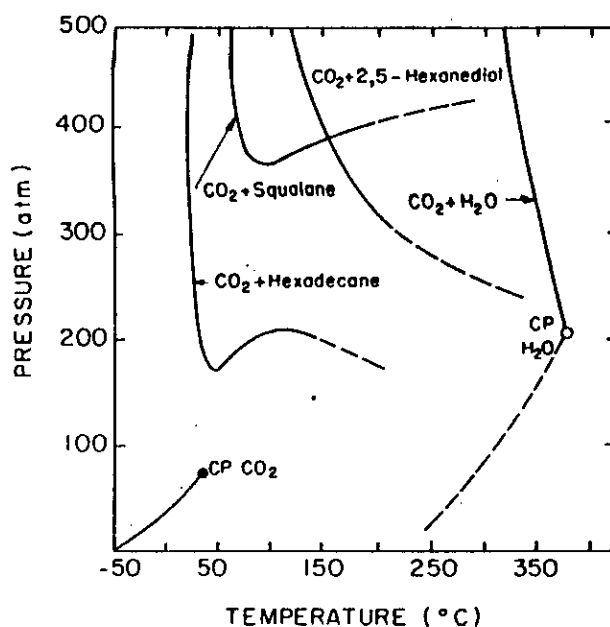


Figure 14: Exemples de courbes de mélange critique pour les systèmes de type 4

Type 5:

Comme on le voit sur la figure 4.e ce type est très similaire au type 3. Seulement, il n'y a pas de région d'immiscibilité liquide à des températures plus basses que la LCST.

L'examen des diagrammes thermodynamiques montre leur grande complexité et l'influence souvent très importante de l'adjonction de composés en faible concentration dans les mélanges. Les domaines de fonctionnement des procédés d'extraction par fluides supercritiques pouvant être quelquefois particulièrement étroits, la connaissance précise des propriétés thermodynamiques est souvent indispensable. [8]

CHAPITRE III :
MODELISATION DES
EQUILIBRES DE PHASES

CHAPITRE III :MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES

Dans les procédés de séparation telle que l'extraction par fluide supercritique la prévision des équilibres de phase est une étape primordiale dans la conception ou l'optimisation du procédé.

Les équilibres de phase peuvent être obtenus de deux manières :

1) expérimentalement : en établissant les diagrammes d'équilibre, cette méthode est coûteuse et l'information obtenue est plutôt d'ordre qualitatif.

2) par les modèles mathématiques: méthode plus économique et plus rapide, cependant l'information obtenue est moins fiable que l'expérimentale.

Aussi , la méthode la plus recommandée consiste à conjuguer les deux méthodes.

Un bon nombre de programmes de simulation a été élaboré surtout après le développement de nouvelles équations d'état et règles de mélanges applicables à hautes pressions et pour des mélanges de composés polaires complexes près du point critique du fluide.

La méthode générale dans la prévision des équilibres de phase la plus couramment utilisée dans un processus de simulation se résume au calcul flash . Ce dernier doit être en mesure de calculer si un mélange donné est à l'état de vapeur ,liquide, ou à l'état de mélange des deux phases et ceci pour un large domaine de température et de pression et dans le cas de mélanges très variés .

III.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES:

Alors que de très nombreuses données d'équilibre liquide-vapeur sont disponibles au voisinage de la pression atmosphérique il n'en est plus de même dès que la pression dépasse une dizaine de bars.

La raison principale en est la difficulté de prélever des échantillons représentatifs des équilibres étudiés et de les véhiculer vers les systèmes d'analyse sans introduction d'erreur systématique. Souvent, malheureusement, des mesures ont été réalisées sans précautions avec des techniques mal adaptées et un certain nombre de mauvaises données encombre la littérature.[11]

Les techniques de mesure d'équilibres haute pression se rangent en général dans deux grandes classes techniques : les méthodes synthétiques et les méthodes analytiques . Ces deux types de méthodes ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients . Avec les méthodes synthétiques ,la composition totale du mélange est connue à priori, et l'on fait varier une grandeur volume ou température pour rechercher les transitions de phase soit visuellement soit par suivi de la variation de la pression totale. Ainsi ,à température constante, il est possible par variation de volume de passer d'un état diphasique à un état monophasique; la forme de la courbe de la variation de la pression liée à la variation de volume présente un point de cassure de la transition de phase (figure 15).

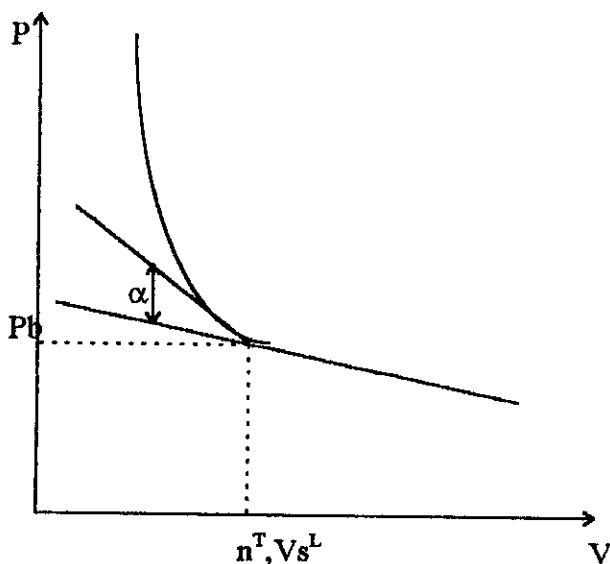


Figure 15: Courbe pression volume avec passage de l'état liquide à l'état liquide-vapeur

A l'approche de la température critique du mélange ,l'angle α devient de plus en plus faible et la détermination du point de cassure requiert alors des instruments de mesure (pression, volume) et de régulation (température) très performants .

Avec les méthodes par pesée, la précision des mesures P, T, x est très grande. L'observation directe (visuelle) de l'apparition de la phase liquide n'est pas un très bon moyen dans ce cas car elle nécessite malgré tout la condensation d'une quantité non négligeable de phase vapeur, ce qui conduit à un déplacement sensible de l'équilibre . Toutefois, un des inconvénients majeurs des méthodes synthétiques est d'être obligé de synthétiser le mélange soit volumétriquement soit par pesée, ce qui est fastidieux lorsqu'il y a de nombreux composés , et

conduit rapidement à une détérioration de la précision sur la composition (les quantités de chacun des composés s'amenuisant).

Pour les mélanges multiconstituants, il est préférable d'utiliser une méthode analytique où chaque phase en équilibre pourra être étudiée séparément à partir d'échantillons. Pour les mélanges binaires et ternaires, le choix entre les méthodes synthétiques et analytiques dépend de plusieurs facteurs qui sont à prendre en compte dans le cahier des charges: niveau de température et de pression, nature du mélange, etc.

Les méthodes analytiques comportent plusieurs sous-catégories :

- les méthodes en circuit ouvert (type dynamique)
- les méthodes en circuit fermé.

Les méthodes en circuit fermé comprennent les mélanges statiques et les mélanges à recirculation d'une ou plusieurs phases. Pour ces dernières, le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre n'est pas un paramètre limitatif, alors qu'il est critique pour les méthodes dynamiques en circuit ouvert.

Dans les méthodes statiques, il n'y a pas d'échange de matière entre la cellule d'équilibre et un quelconque organe périphérique. Les méthodes statiques et à recirculation permettant d'atteindre l'équilibre en jouant sur le temps de contact libre entre les phases sont dans une certaine mesure les plus satisfaisants et les plus simples. Il y a toutefois un inconvénient : c'est celui d'avoir un système de prélèvement fournissant des échantillons représentatifs et de taille suffisamment faible pour ne pas déplacer l'équilibre étudié ce qui est d'autant plus délicat près du point critique du mélange.

Les méthodes dynamiques en circuit ouvert ont pour elles l'avantage de minimiser le temps de séjour du mélange dans la cellule d'équilibre, et de fournir de grandes quantités d'échantillons sans influence de ces dernières sur l'équilibre lui-même. L'inconvénient est la difficulté à obtenir un réel équilibre principalement pour les mélanges de composition à grandes différences de volatilité, la consommation importante de mélange et l'utilisation d'un système de régulation complexe.

Toutes les méthodes analytiques ont un inconvénient en commun c'est celui de la nécessité d'avoir la méthode d'analyse appropriée pour l'étude des échantillons.[12]

III.2 CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR:

III.2.1 Conditions d'équilibres:

Le calcul des équilibres de phases de systèmes multiconstituants est basé sur le concept dû à Gibbs: à l'équilibre, le potentiel chimique de chacun des constituants ainsi que la pression et la température sont égaux dans toutes les phases.

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.1.1)$$

Pour deux phases liquides (l) et gaz (v), pour un système à n constituants (pour les mêmes potentiels de référence) les conditions d'équilibres se réduisent à l'égalité des fugacités.

$$\mu_{iv} - \mu_{il} = RT \frac{\ln f_{u_i}^l}{f_{u_i}^v} = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.1.2)$$

$$f_{u_i}^l = f_{u_i}^v \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.1.3)$$

$$\text{où } f_{u_i} = f_{u_i}(T, P, x_i, y_i) \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.1.4)$$

Si on définit le coefficient de fugacité φ_i dans la phase liquide et dans la phase vapeur par:

$$\varphi_i^l = \frac{f_{u_i}^l}{x_i P} \quad (2.1.5)$$

$$\text{et } \varphi_i^v = \frac{f_{u_i}^v}{y_i P} \quad (2.1.6)$$

$$\text{avec } x_i = \frac{n_i^{liq}}{n_{tot}^{liq}} \quad (2.1.7)$$

$$\text{et } y_i = \frac{n_i^{vap}}{n_{tot}^{vap}} \quad (2.1.8)$$

avec P la pression totale, x_i et y_i les fractions molaires du composé i dans la phase liquide et vapeur respectivement, le calcul de l'équilibre se résout par le calcul du coefficient de fugacité. [13]

III.2.2 Calcul du coefficient de fugacité:

Le coefficient de fugacité se calcule par l'intermédiaire d'une équation d'état. Il existe de nombreuses méthodes pour calculer les équilibres liquide-vapeur des mélanges fluides sous pression. Elles peuvent être classées en deux groupes:

-Les méthodes dites "asymétriques" utilisant une équation d'état pour chacune des phases en présence. Ces méthodes ne sont pas recommandées pour les calculs dans la région critique ou supercritique car elles ne restituent pas suffisamment la forte variation de la masse volumique en fonction de la pression.

-Les méthodes dites "symétriques" utilisant une seule équation d'état pour calculer les propriétés de toutes les phases sous pression.

Les coefficients de fugacité φ_i^v et φ_i^l sont calculés à partir de l'expression [5]:

$$\ln \varphi_i^l = \frac{1}{RT} \int_{V^l}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV_T - \ln Z^l \quad (2.2.1)$$

$$\ln \varphi_i^v = \frac{1}{RT} \int_{V^v}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV_T - \ln Z^v \quad (2.2.2)$$

où le facteur de compressibilité Z est donné par:

$$Z^l = \frac{PV^l}{RT} \quad (2.2.3)$$

$$Z^v = \frac{PV^v}{RT} \quad (2.2.4)$$

où V_T est le volume total, V^l et V^v sont le volume de la phase liquide et de la phase vapeur respectivement.

III.3 LES EQUATIONS D'ETAT:

III.3.1 Modèles proposés:

Dans la pratique courante du Génie-Chimique, les équations d'état sont applicables à des mélanges, pour en déterminer les équilibres liquide-vapeur et les propriétés thermodynamiques. On comprend donc que la validité des résultats obtenus dépende à la fois de l'équation d'état choisie et des règles qui expriment la variation des paramètres avec la composition.

Lors de la définition de ces règles de mélange on se heurte à deux difficultés. Si on a choisi une équation d'état simple telle que celle de Redlich-Kwong, ou de Peng-Robinson, le problème est limité à deux paramètres seulement; leur signification physique est relativement claire et on peut appliquer les règles "classiques" qui s'en inspirent. Par contre l'extension à des mélanges contenant des substances polaires n'est généralement pas possible. Telle est la première difficulté. Si, conscient des déficiences des équations d'état simples, à deux paramètres, on préfère une expression plus complexe, le sens physique des paramètres est de plus en plus douteux quand leur nombre augmente, et les règles de mélange de plus en plus empiriques. Le progrès apporté au niveau du calcul des propriétés des corps purs est ainsi perdu quand on s'intéresse aux mélanges. Cette définition des règles de mélange pour les équations d'état à plusieurs paramètres constitue la deuxième difficulté.

Les équations d'état utilisées pour la détermination des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phase sous haute pression sont les suivantes:

- a-Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK): [14]

En 1971, Soave proposa une modification de l'équation originale RK. Elle est de la forme

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.1.1)$$

avec
$$a = \frac{42748R^2T_c^2}{P_c} \alpha(Tr) \quad (3.1.2)$$

et
$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (3.1.3)$$

En posant

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.1.4)$$

et
$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.1.5)$$

L'équation (3.1.1) peut être écrite sous la forme polynomiale:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.1.6)$$

L'équation (3.1.6) conduit à un nombre de racines dépendant du nombre de phases dans le système. La racine la plus petite correspond à la phase liquide et la plus grande à la phase vapeur.

Les corrélations de $\alpha(Tr)$ les plus utilisées sont:

1-Corrélation de Soave(1972):[14]

$$\alpha(Tr) = [1 + k(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (3.1.7)$$

où k est considéré comme une fonction de $\omega\alpha$ (facteur acentrique) :

$$k = 0.480 + 1.574\omega\alpha - 0.176\omega\alpha^2 \quad (3.1.8)$$

2- Corrélations de Stryjek et Vera PRSV(1986):[15] et [16]

Ils prennent l'equation (3.1.7) avec

$$k = k_0 + k(1 - Tr^{0.5})^2 \quad (3.1.9)$$

et
$$k_0 = 0.378893 + 1.489753\omega\alpha - 0.1731848\omega\alpha^2 + 0.0196554\omega\alpha^3 \quad (3.1.10)$$

k_1 est un paramètre ajustable caractéristique de chaque composé pur. De bons résultats sont aussi obtenus pour des températures réduites $Tr < 0.7$ lorsque l'on pose $k_1 = 0$.

Une autre corrélation est proposée par Stryjek et Vera avec une meilleure exactitude

$$k = k_0 + [k_1 + k_2(k_3 - Tr^{0.5})] (1 + Tr^{0.5}) (0.7 - Tr) \quad (3.1.11)$$

L'expression de k_0 est la même que pour PRSV ,si $k_2 = 0$ PRSV est retrouvée.

b-Equation d'état de Peng-Robinson (PR) :[14] et [15]

Peng et Robinson (1976) ont proposé une equation d'état de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bv - b^2} \quad (3.1.12)$$

avec

$$a = \frac{457235R^2T_c^2}{P_c} \alpha(Tr) \quad (3.1.13)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{P_c} \quad (3.1.14)$$

L'equation (3.1.12) prend la forme polynomiale suivante:

$$Z^3 - Z^2 (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.1.15)$$

Peng et Robinson donnent la forme suivante à $\alpha(Tr)$

$$\alpha(Tr) = [1 + (0.480 + 1.574\omega\alpha - 0.176\omega\alpha^2)(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (3.1.16)$$

c-Equation d'état de Patel-Teja (PT):[10]

Leur equation est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (3.1.17)$$

Les trois paramètres a ,b et c sont donnés par les expressions:

$$a = \Omega a \frac{(RTc)^2}{Pc} \alpha(Tr) \quad (3.1.18)$$

$$b = \Omega b \frac{RTc}{Pc} \quad (3.1.19)$$

$$c = \Omega c \frac{RTc}{Pc} \quad (3.1.20)$$

$\Omega a, \Omega b$ et Ωc sont déterminés à partir des équations:

$$\Omega a = 3\zeta c^2 + 3(1 - 2\zeta c)\Omega b + \Omega b^2 - 1 - 3\zeta c \quad (3.1.21)$$

$$\Omega b^3 + (2 - 3\zeta c)\Omega b^2 + 3\zeta c^2\Omega b - \zeta c^3 = 0 \quad (3.1.22)$$

$$\Omega c = 1 - 3\zeta c \quad (3.1.23)$$

et $\alpha(Tr) = [1 + H(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (3.1.24)$

Le paramètre a est une fonction de la température, b et c sont des constantes , H et ζc sont des paramètres dépendant de la substance.

Le tableau 4 représente les valeurs des paramètres H et ζc pour les composés CO₂ et C₂H₅OH [10] et [17].

| Tableau 4 : Valeurs des paramètres H et ζc | | |
|---|--------|-----------|
| Composé | H | ζc |
| CO ₂ | 0.7077 | 0.309 |
| C ₂ H ₅ OH | 1.2304 | 0.300 |

L'équation (3.1.17) peut s'écrire sous la forme:

$$Z^3 + (C-1)Z^2 + (A-B^2-2BC-B-C)Z + (B^2C+BC-AB)=0 \quad (3.1.25)$$

où A et B sont donnés par les équations (3.1.4) et (3.1.5) et

$$C = \frac{cP}{RT} \quad (3.1.26)$$

d-Equation d'état cubique à trois paramètres: [18]

Fuan-Nantsai et Dong-Syau-Jan établissent en 1990 une nouvelle équation d'état cubique à trois paramètres.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2cv - b^2} \quad (3.1.27)$$

Lorsque b=c l'équation se réduit à l'équation de Peng-Robinson .

L'équation précédente peut s'écrire sous la forme:

$$Z^3 - (1+B-2C)Z^2 + (A-B^2-2BC-2C)Z - (AB-B^2-B^3)=0 \quad (3.1.28)$$

a, b et c sont déterminés à partir des équations (3.1.18), (3.1.19) et (3.1.20) où Ωb est la racine réelle la plus petite de l'équation cubique suivante :

$$\Omega b^3 + (1 - 3\zeta c)\Omega b^2 + (1 - 3\zeta c + 3\zeta c^2)\Omega b - \zeta c^3 = 0 \quad (3.1.29)$$

et $\Omega a = \Omega b^2 + \Omega b + \zeta c^3 / \Omega b \quad (3.1.30)$

$$\Omega c = (\Omega b - 3\zeta c + 1) / 2 \quad (3.1.31)$$

Les valeurs de ζc pour les fluides purs sont généralisés en termes de facteur acentrique par:

$$\zeta c = 0.32011 - 0.04539\omega a + 0.01631\omega a^2 \quad (3.1.32)$$

Pour $\alpha(T)$ l'équation (3.1.7) est utilisée. Le terme K n'est pas seulement fonction du facteur acentrique mais aussi de la température réduite.

$$k = k_0 + (4Tr - k_0 - 2)^2 / 50 \quad \text{pour } Tr \leq 1 \quad (3.1.33)$$

$$k = k_0 + (2 - k_0)^2 / 50 \quad \text{pour } Tr > 1 \quad (3.1.34)$$

et $k_0 = 0.375 + 1.546\omega a - 0.292\omega a^2 \quad (3.1.35)$

III.3.2 Règles de mélange et Coefficients de fugacité:

Lorsqu'on s'intéresse à un mélange il faut tenir compte de la manière dont ses constituants sont mélangés, et de l'effet de chaque constituant sur les autres, autrement dit il faut apporter une correction aux paramètres qui entrent dans la formulation de l'équation d'état. Ces corrections sont les règles de mélange. Aussi le coefficient de fugacité d'un constituant dans un mélange diffèrera d'une équation d'état à une autre et d'une règle de mélange à une autre.

a-Équation d'état de Soave-Redlich-Kwong: [14]

En adoptant les règles de mélange conventionnelles de Van der Waals:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.2.1)$$

et $b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2.2)$

on obtient l'expression de la règle de mélange suivante:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{a_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3.2.3)$$

avec

$$a_i = \left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{n_i \neq j} \quad (3.2.4)$$

l'expression finale de a_i dépend du terme a_{ij} .

$$\frac{a_i}{a} + 1 = \frac{2}{a} \left\{ \sum_k x_k (a_{ik} + \sum_{j=1} x_j x_j [n (\frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i})_{j \neq i}]) \right\} + \sum_{j \neq i} \sum_{m \neq i} x_j x_m \left[\left(\frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i} \right)_{j \neq i, m > j} \right] \quad (3.2.5)$$

Quatre règles de mélange ont été utilisées avec les équations PR et SRK.

1- Règle de mélange à un seul paramètre binaire (conventionnelle): [14]

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\alpha_s} [1 - K_{ij}] \quad (3.2.6)$$

$$D'où \quad \frac{a_i}{a} + 1 = \frac{2}{a} \left\{ \sum_k x_k a_{ik} \right\} \quad (3.2.7)$$

K_{ij} est le coefficient d'interaction binaire entre les constituants i et j . Le tableau 5 représente ceux relatifs aux composés CO_2 et C_2H_5OH .

| | | 1 | 2 |
|---|------------|--------|------------|
| | | CO_2 | C_2H_5OH |
| i | j | | |
| 1 | CO_2 | 0.000 | -0.107 |
| 2 | C_2H_5OH | -0.156 | 0.000 |

2-Règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid: [19] et [20]

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - K_{ij} + (K_{ij} - K_{ji}) x_{ij}] \quad (3.2.8)$$

$$et \quad \frac{a_i}{a} + 1 = \frac{1}{a} \left\{ \sum_k x_k (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_i \sum_j x_i^2 x_j (K_{ij} - K_{ji}) (a_i a_j)^{0.5} + x_k \sum_k x_k (K_{ik} - K_{ki}) (a_k a_i)^{0.5} \right\} \quad (3.2.9)$$

3-Règle de mélange de Margules: [21]

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} [1 - x_i K_{ij} - K_{ji} x_j] \quad (3.2.10)$$

$$et \quad \frac{a_i}{a} + 1 = \frac{2}{a} \left\{ \sum_k x_k a_{ik} + \sum_{j \neq i} x_i x_j [(a_i a_j)^{0.5} (x_j K_{ij} - (1 - x_j) K_{ji})] + \sum_{j \neq i} \sum_{m \neq i} x_j x_m (a_i a_m)^{0.5} (x_j K_{jm} + K_{mj} x_m) \right\} \quad (3.2.11)$$

4-Règle de mélange de Van-Laar: [21]

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \{1 - K_{ij} K_{ji} / (x_i K_{ij} + K_{ji} x_j)\} \quad (3.2.12)$$

$$a_i = 2 \sum_j x_j a_j - a - \sum_{j \neq i} x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (x_i K_{ij} + K_{ji} x_j - K_{ij}) K_{ij} K_{ji} / (x_i K_{ij} + K_{ji} x_j)^2 + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{m \neq i} x_j x_m (a_i a_m)^{0.5} K_{jm} K_{mj} / (x_j K_{jm} + K_{mj} x_m) \quad (3.2.13)$$

b-Equation d'état de Peng-Robinson PR: [14] et [15]

Toutes les règles de mélange citées pour l'équation SRK peuvent aussi bien s'appliquer à l'équation d'état de Peng-Robinson

Le coefficient de fugacité est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{21.5B} \left(\frac{a_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + 2^{0.5})B}{Z + (1 - 2^{0.5})B} \right) \quad (3.2.14)$$

L'équation d'équilibre pour un constituant i s'écrit :

$$h_i = y_i - K_i x_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (4.1.5)$$

Les équations (4.1.4) et (4.1.5) doivent être satisfaites pour chaque constituant du système dans les deux phases.

Le critère de convergence s'écrit :

$$d = \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (4.1.6)$$

Ces équations constituent un système algébrique non linéaire de $(2N+1)$ variables inconnues : ω, x_i et y_i . Par ailleurs les variables dépendantes sont: z_i, T et P .

Les coefficients de partage K_i sont fonction de T, P , et de la composition dans les deux phases. Ils sont définis par:

$$K_i(T, P, x, y) = \varphi_i^l(T, P, x) / \varphi_i^v(T, P, y) \quad (4.1.7)$$

Soit $s = \{x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n, \omega\}^t$ le vecteur contenant les variables indépendantes et,

$$f(s) = \{f_i(s)\} \quad (4.1.8a)$$

où $f_i = g_i \quad i=1, n \quad (4.1.8b)$

$$f_{n+i} = h_i \quad i=1, n \quad (4.1.8c)$$

et $f_{2n+i} = d \quad (4.1.8d)$

Par conséquent, le système d'équations à résoudre, pour le calcul de l'état d'une mole d'un mélange à composition donnée, et à pression et température fixées, est

$$f(s) = 0 \quad (4.1.8e).$$

Les algorithmes proposés pour la résolution du système d'équations précédant rencontrés dans la littérature peuvent être résumés en:

1 Méthode de découplage d'équations: [22]

Dans ces méthodes, les équations (2.4) et (2.7) sont résolues dans un ordre précis, une équation ou un groupe d'équations simultanément pour un ensemble de variables tandis que les autres variables restent fixées.

Les équations (4.1.4) et (4.1.5) sont combinés entre elles pour aboutir aux équations (4.1.9) et (4.1.10).

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} \quad (4.1.9)$$

et $y_i = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} \quad (4.1.10)$

Ces équations sont substituées dans l'équation (3.1.6) pour donner une fonction de K_i et de ω .

$$\Psi(K, \omega) = \sum_{i=1}^n \frac{(K_i + 1)z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} \quad (4.1.11)$$

L'équation (4.1.11) se résout en ω par des techniques itératives telle que la méthode de Newton Raphson, avec les valeurs de K_i constantes. Ceci constitue la boucle interne de

l'algorithme. Dans la boucle externe, la méthode de substitution successive est la plus utilisée : quand une valeur de ω devient valable $\omega \in [0,1]$, elle est utilisée pour calculer de nouvelles valeurs de x_i et y_i à partir des équations (4.1.9) et (4.1.10) et de nouvelles de K_i par le modèle thermodynamique. Les valeurs de K_i initiales et nouvelles sont alors comparées, si elles sont différentes la procédure est répétée. La méthode de substitution successive ne converge pas rapidement pour les problèmes où les constantes d'équilibre sont fortement liées à la composition en particulier au voisinage des points critiques. Des méthodes d'accélération sont alors utilisées parmi lesquelles la méthode de Wegstein.

La méthode de Wegstein [14] consiste à mettre une équation à résoudre $f(x)=0$ sous la forme :

$$f(x)=g(x)-x=0 \quad (4.1.12)$$

ou $x=g(x) \quad (4.1.13)$

L'équation (4.1.13) peut être résolue par substitution directe, en calculant x_1 à partir de $g(x_0)$, x_2 de $g(x_1)$ jusqu'à :

$$x_{r+1}=gx_r \quad (4.1.14)$$

Mais la substitution directe est généralement lente et diverge souvent. La méthode de Wegstein accélère cette procédure itérative comme suit :

1-calculer x_1 et x_2 à partir de la première estimation x_0 par substitution directe de l'équation (3.1.14)

2- calculer $q = (x_2 - x_1) / (x_1 - x_0) \quad (4.1.15)$

3- redéfinir $x_2 = qx_1 + (1-q)x_0 \quad (4.1.16)$

4-calculer x_3 à partir de x_2 à l'aide de l'équation (4.1.14) et retourner à l'étape 2 pour calculer un nouveau q à partir de x_1, x_2 et x_3 et répéter ces étapes jusqu'à ce que $(x_{r+1} - x_r)$ satisfasse une certaine tolérance.

Donc les étapes se résument à :

calculer $q = (x_{r+1} - x_r) / (x_r - x_{r-1}) \quad (4.1.17)$

- redéfinir $x_{r+1} = qx_r + (1-q)x_{r-1} \quad (4.1.18)$

La méthode de Wegstein appliquée à l'équation (3.1.11) dans le cas d'un mélange binaire donne :

$$f(\omega) = \frac{(K_1 - 1)z_1}{(K_1 - 1)\omega + 1} + \frac{(K_2 - 1)z_2}{(K_2 - 1)\omega + 1} = 0 \quad (4.1.19)$$

$$g(\omega) = \frac{-1}{(K_1 - 1)} - \frac{z_1[\omega(K_2 - 1) + 1]}{(K_2 - 1)z_2} \quad (4.1.20)$$

2 Méthode globale de Newton-Raphson: [22] et [23]

Elle consiste à développer le système des $(2N+1)$ équations en série de Taylor, et à évaluer numériquement par les différences finies les dérivées partielles de la constante d'équilibre par rapport aux compositions x_i et y_i , puis à résoudre le système linéaire ainsi obtenu.

3 Méthode hybride: [22]

En combinant la méthode de découplage et la méthode globale de Newton-Raphson, Joulia et coll proposent la méthode hybride qui réunit les avantages de chacune d'elles.

4 Méthode de Michelsen: [24]

Michelsen propose une méthode pour la construction de l'enveloppe de phase complète pour une composition totale et un taux de vaporisation fixés, et ceci en localisant certains points clés sur l'enveloppe de phase tels que le point critique, la température et la pression maximales.

5 Méthode de Gundersen: [25]

Gundersen étudie l'équation cubique en coefficient de compressibilité donnée par l'équation d'état SRK. Il montre qu'elle devient monotone à pression modérée et élevée. Ceci peut arriver pour une des phases ou pour les deux, et dans la région à deux phases. Dans le cas où l'équation est non monotone mais a toujours une racine, l'échec du calcul est évité en utilisant des points maximum ou minimum au lieu de la solution donnée si cette racine est un faux Type (vapeur/liquide) de compressibilité. L'avantage de cette méthode est la bonne estimation de la composition de phase à partir d'un calcul antérieur.

6 Méthode de Ammar: [26]

De nouvelles méthodes sont proposées en combinant la simplicité de la structure de la méthode conventionnelle de substitution successive et l'efficacité de quelques algorithmes de minimisation sans contraintes. Ces méthodes assurent la convergence au minimum local de l'énergie de Gibbs.

7 Méthode de minimisation de Gibbs: [27]

Dans cette méthode, l'énergie de Gibbs est minimisée simultanément pour la phase vapeur et la phase liquide à température et pression données. Cette dernière est donnée par l'expression :

$$\Phi = \Delta G_m / RT \quad (4.1.21)$$

où Φ est une fonction de la pression et de volumes déterminés à l'aide de l'équation d'état et de la composition à l'équilibre.

Cette méthode nécessite un choix des valeurs initiales de la composition judicieux car si les valeurs initiales sont loin des valeurs finales il peut y avoir un problème de convergence.

Dans cette étude nous avons opté pour la méthode de découplage avec la méthode d'accélération de Wegstein pour résoudre notre système d'équations.

III.4 RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES:

De nombreux travaux ont été effectués dans le domaine de l'étude de l'équilibre de phases à haute pression sur différents mélanges contenant le CO_2 ou d'autres composés à l'état supercritique, ceux qui sont rencontrés dans la littérature sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau 7:Revue bibliographiques

| Année | Auteur(s) | Mélange(s) étudié(s) | T et P | EE et RM | Conclusion |
|-------|------------------------------|---|--|--|--|
| 1983 | Kuk et coll [28] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH -H ₂ O | 40 et 60°C 1100,1500 et 3000 psia | Données expérimentales | |
| 1983 | Dorau et coll [29] | CO ₂ -CF ₂ Cl ₂ | 223-283K 0.4-40.6 bar | LKP,BWRS, SRK,PR et RM conventionnelle | LKP corrèle le mieux |
| | | N ₂ -CO ₂ | 123-273 K 2-158 bar | PR | Bonne corrélacion |
| | | N ₂ -CO ₂ (N ₂ FSC ⁵) | 223-273 K 32-103 bar | LKP | Bonne corrélacion |
| | | N ₂ -CO ₂ - CF ₂ Cl ₂ (N ₂ FSC) | 223 et 273 K 20-98 bar | LKP | Bonne corrélacion |
| 1984 | Brignole et coll [30] | FSC- C ₂ H ₅ OH- H ₂ O FSC=CO ₂ FSC=C ₃ H ₈ | 298 K 6-5 Mpa 363K ,4 MPa | C..G | Extraction au propane la plus efficace |
| 1985 | Panagiotopoulos et Reid [20] | CO ₂ -eau CO ₂ -acétone- eau | 308 , 233 et 338 K 313 et 333 K | PR modifiée RMde Panagiotopoulos et Reid | Bonne corrélacion |
| 1986 | Takishima et coll [10] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH | 304 et 308 K 3.75-7.67MPa | PT avec RM conventionnelle | Mauvaise corrélacion |
| | | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH -H ₂ O | 304 et 308 K 6.87- 10.312 MPa | PT avec RM DDCML | Bonne corrélacion |
| 1988 | SHEN et coll [31] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH | 308.2 K 41-75 atm | SRK modifiée avec RM basée sur la théorie d'association | Bonne corrélacion |
| | | CO ₂ - N-butanol | 308.2 K 35-85 atm | | |
| 1988 | FENG et coll [32] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH | 304.2,308.6K et 313.2K 32.7-78.6 atm | PR avec RM de Vidal | Bonne corrélacion |
| | | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH -H ₂ O | 313.2,318.6 et 323.4 K | | |
| 1991 | Bernard et coll [33] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH -H ₂ O | 313 K et 10 MPa | SRK avec RM de Stryjek et Vera | Bonne corrélacion |

| | | | | | |
|------|-----------------------|---|--|--|---|
| 1991 | Jennings et coll [34] | CO ₂ -ethanol CO ₂ -1-butanol | 314.5,325.2 et 337.2K Pmax=10.845 MPa 314.8,325.3 et 337.2K Pmax=11.776 MPa | Données expérimentales | |
| 1993 | Hirohama et coll [35] | CO ₂ -C ₂ H ₅ OH CO ₂ -C ₂ H ₅ OH-H ₂ O | 283- 298 K 5-7 MPa | PT avec RM basée sur la fonction Helmotz et la DDCML | Bonne corrélation |
| 1993 | Horizoe et coll [36] | C ₃ H ₈ -C ₂ H ₅ OH C ₃ H ₈ -C ₂ H ₅ OH-H ₂ O | 325,350 et 375 K 0.032-4.304 MPa | CG et NRTL-NRTL | GC corrèle le mieux le binaire et le ternaire NRTL-NRTL |
| 1996 | Foutouh et coll [27] | CO ₂ -butane CO ₂ -propane | 278 et 344 K Pmax=8.21 MPa 311 et 344 K Pmax=6.70 MPa | SRK et RM de Van der Waals | Bonne corrélation |
| 1996 | Chang et coll [37] | CO ₂ -ethanol CO ₂ -acétone | 291,298,303,308 et 313 K Pmax=7.92 MPa Pmax=7.39 MPa | Données expérimentales | |

Notes:

EE:Equation d'état

RM: Règle de mélange

FSC:fluide supercritique

LKP: Lee Kesler Plocker

BWRS: Benedict-Webb-Rubin-Starling

SRK: Soave-Redlich-Kwong

PR: Peng-Robinson

PT: Patel-Teja

CG:contribution de groupes

DDCML: densité dépendant de la composition moléculaire locale

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
ANALYSE

CHAPITRE IV: RESULTATS ET ANALYSE

Les mélanges eau-alcool ont toujours posé des problèmes de coût énergétique quant à leur séparation. L'énergie que nécessite cette opération représente une part non négligeable du coût de production des alcools, et toute réduction significative de ce poste entraînerait un gain économique. Pour obtenir ce résultat, la séparation par fluide supercritique apparaît par principe économe en énergie. Aussi, la mise en oeuvre de tel procédé exige la connaissance du diagramme de phases du système.

Afin de contribuer à la description de l'équilibre de phases du mélange H_2O - C_2H_5OH - CO_2 , nous proposons une étude thermodynamique qui permet de prévoir le comportement du système C_2H_5OH - CO_2 .

VI-1 Détermination des propriétés thermodynamiques:

VI-1-1 Corps purs:

Quatre équations d'état sont utilisées pour calculer les coefficients de compressibilité et les fugacités. Il s'agit des équations d'état de Peng-Robinson (PR), de Soave-redlich-Kwong (SRK), de Patel-Teja (PT) et de l'équation cubique à trois paramètres (EE3). Les calculs sont établis pour trois températures proches de la température critique du CO_2 . Les caractéristiques du système CO_2 - C_2H_5OH sont listées dans le tableau 7.

| Composé | $T_c(K)$ | $P_c(MPa)$ | ωa | Z_c |
|------------|-------------|------------|------------|------------|
| CO_2 | 304.25 [19] | 7.30 [19] | 0.225 [19] | 0.274 [19] |
| C_2H_5OH | 516.25 [38] | 6.13 [38] | 0.645 [38] | 0.248 [38] |

VI.1.1.1: Coefficient de compressibilité :

Les figures 16, 17 et 18 représentent les coefficients de compressibilité du CO_2 pour les températures 304.2 K, 308.11 K et 313.14 K respectivement. La figure 19 regroupe les résultats des trois températures.

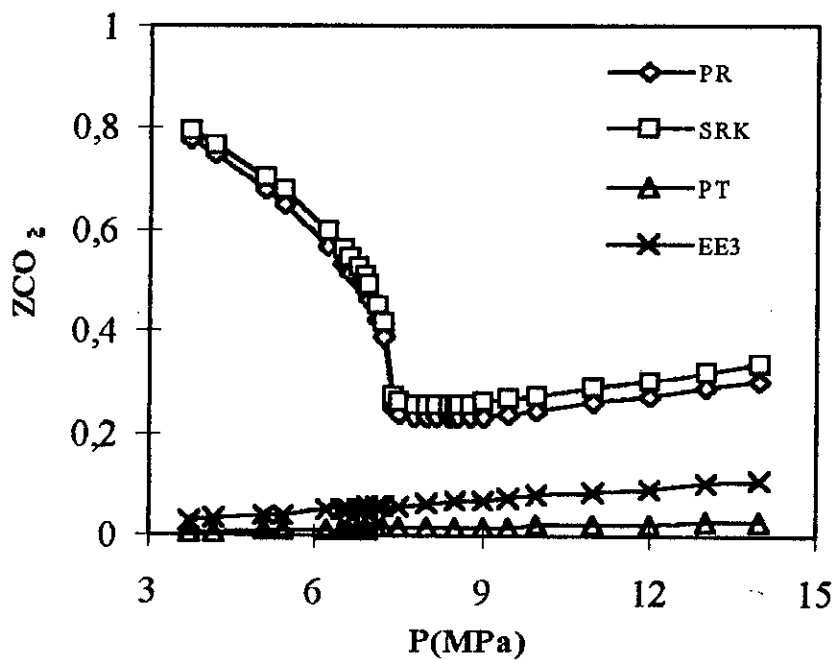


Fig16: Coefficient de compressibilité du CO_2 à $T=304,2$ K

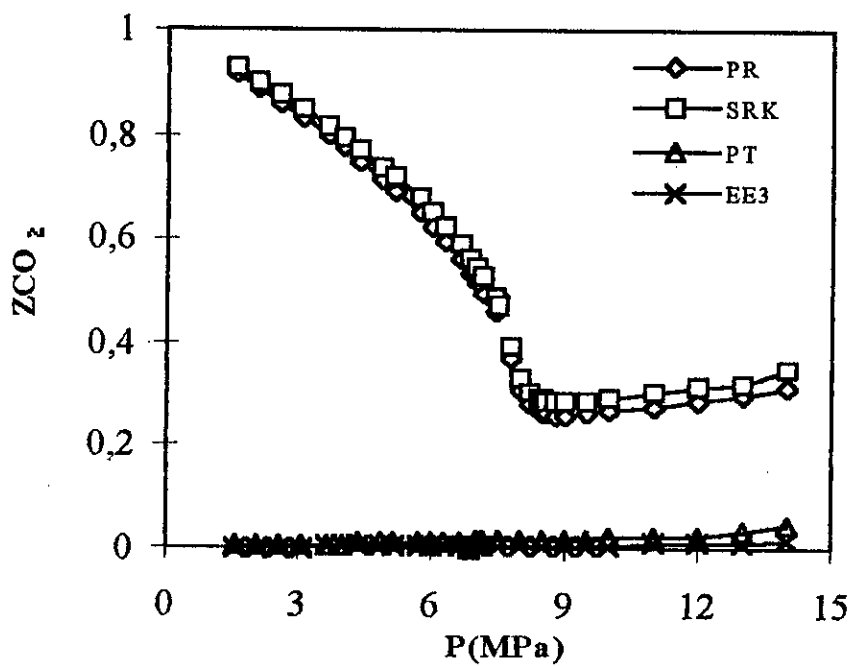


Fig17: Coefficient de compressibilité du CO_2 à $T=308.11$ K

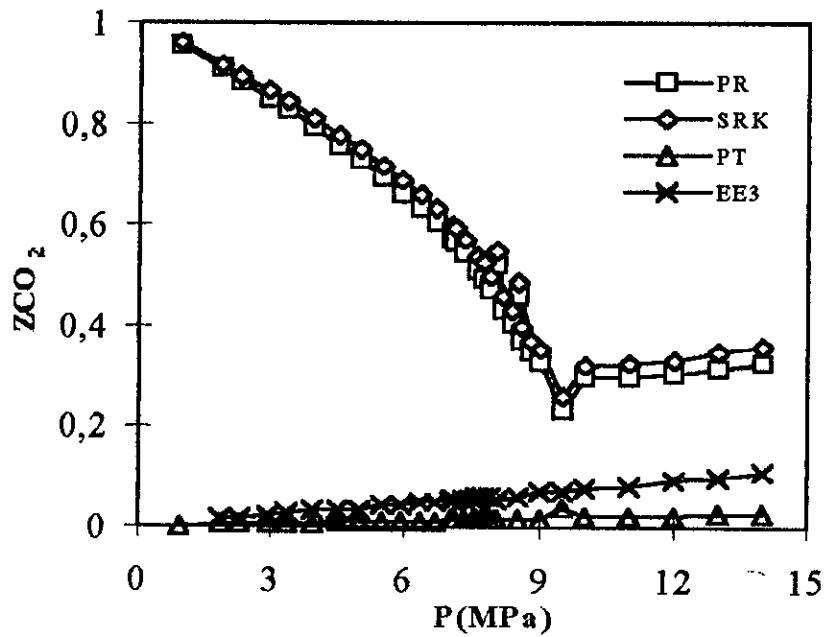


Fig18: Coefficient de compressibilité du CO_2 à $T=313.14$ K

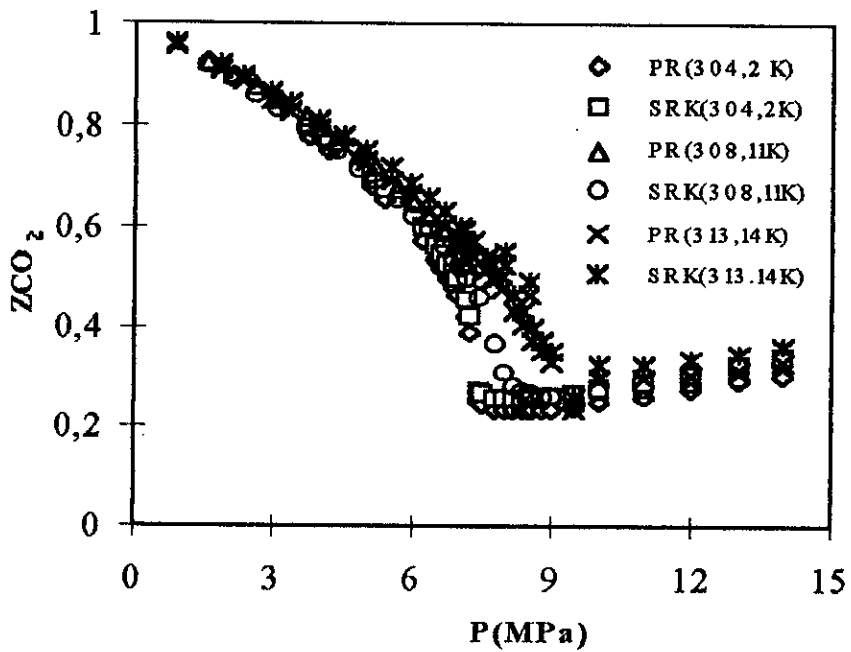


Fig 19: Coefficient de compressibilité du CO_2 pur

Ces figures montrent qu'avec les équations PR et SRK ,l'augmentation de la température entraîne un déplacement du point correspondant au changement de pente vers la droite. En effet, pour une température de 304.2 K ,ce point correspond à la pression critique du CO₂ mais à fur et à mesure que la température augmente cette pression critique augmente. Aussi il faut noter qu'à partir de ce point le coefficient de compressibilité est une fonction linéaire de la pression.

Les coefficients de compressibilité déterminés par les équations PT et EE3 suivent une forme différente. Ceci est peut être du à la complexité des expressions de ces équations à 3 paramètres. En effet, Vidal [39] mentionne que dans les équations d'état simples telles que PR et SRK, la signification physique des deux paramètres est relativement claire ,par contre dans les équations d'état à plusieurs paramètres telles que PT et EE3, le sens physique des paramètres est de plus en plus douteux .

La figure 20 montre que les coefficients de compressibilité de l'éthanol suivent une forme linéaire pour les équations d'état PR et SRK et ce pour les trois températures. Par contre, avec les équations d'état à trois paramètres le même résultat que pour le CO₂ est observé.

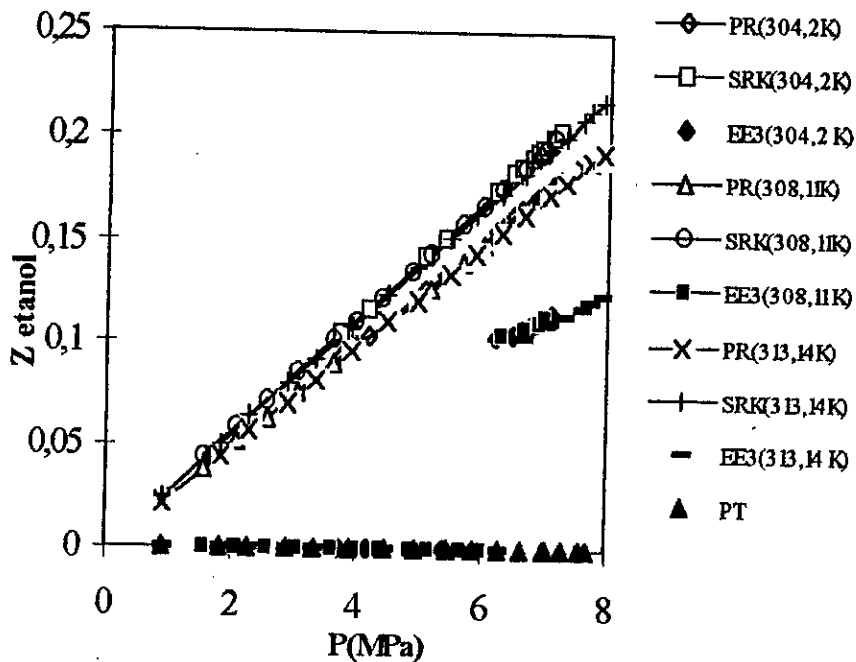


Fig 20: Coefficient de compressibilité de l'éthanol pur

Afin de comparer nos résultats avec ceux donnés par la littérature [40] et [41], nous avons porté sur les figures 21 et 22 les coefficients de compressibilité du CO_2 et de l'éthanol en fonction des coordonnées réduites. Ces figures montrent que nos résultats sont en accord avec la littérature dans les intervalles de pression et de température réduites considérés.

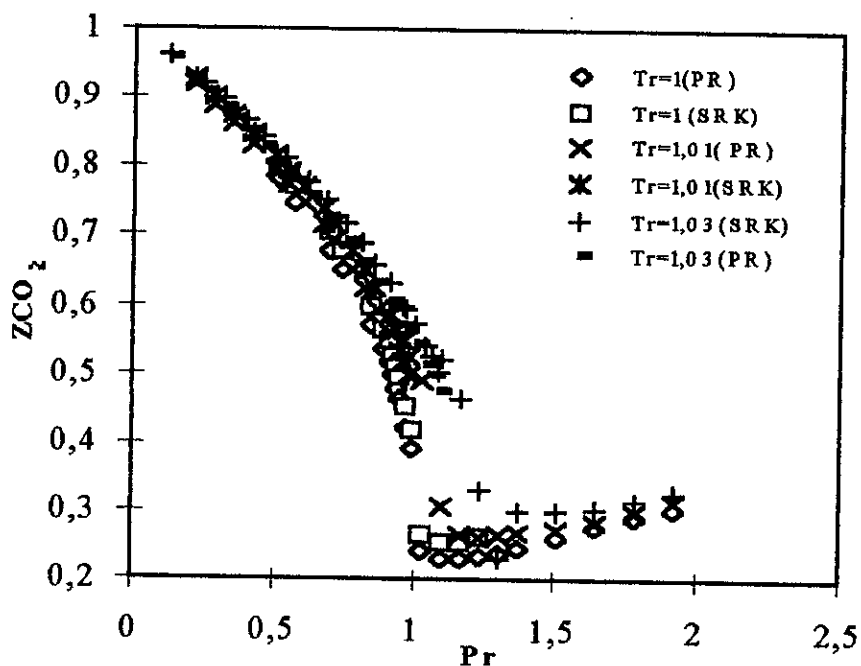


Fig 21 : Coefficient de compressibilité du CO_2 en fonction de T_r et P_r

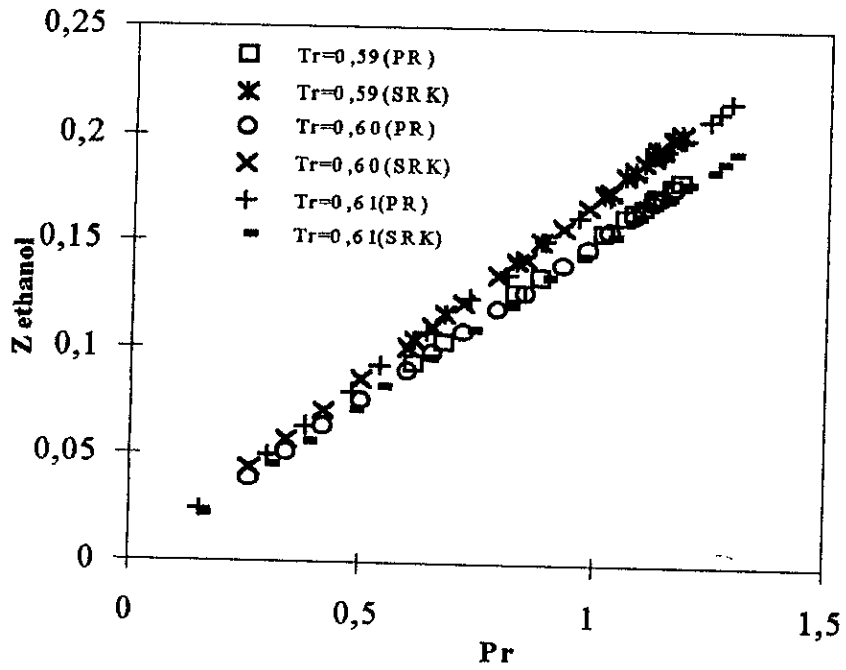


Fig 22: Coefficient de compressibilité de l'ethanol en fonction de Tr et Pr

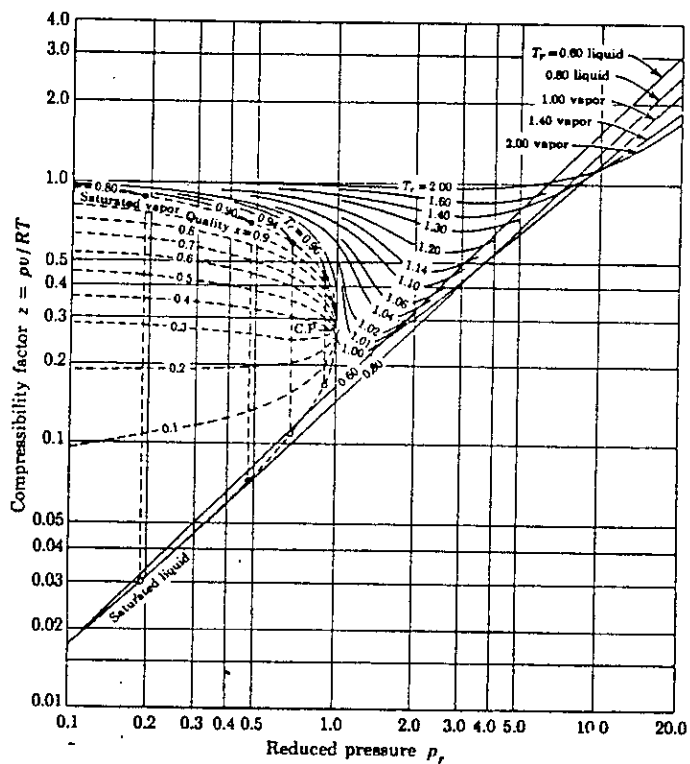


Fig 23: Diagramme du coefficient de compressibilité en fonction des coordonnées réduites pour un corps pur $Z_c=0.27$

IV.1.1.2 Fugacités:

Les fugacités sont déterminées avec les quatre équations citées précédemment. Avec l'équation PT on n'a pas pu calculer ces valeurs car l'argument de l'exponentiel dans l'expression de la fugacité est trop élevé. Aussi avec l'équation d'état EE3 les fugacités obtenues sont très élevées, elles varient entre 342 et 349 MPa. Par ailleurs les résultats obtenus en utilisant les équations PR et SRK sont représentés sur les figures 24 et 25.

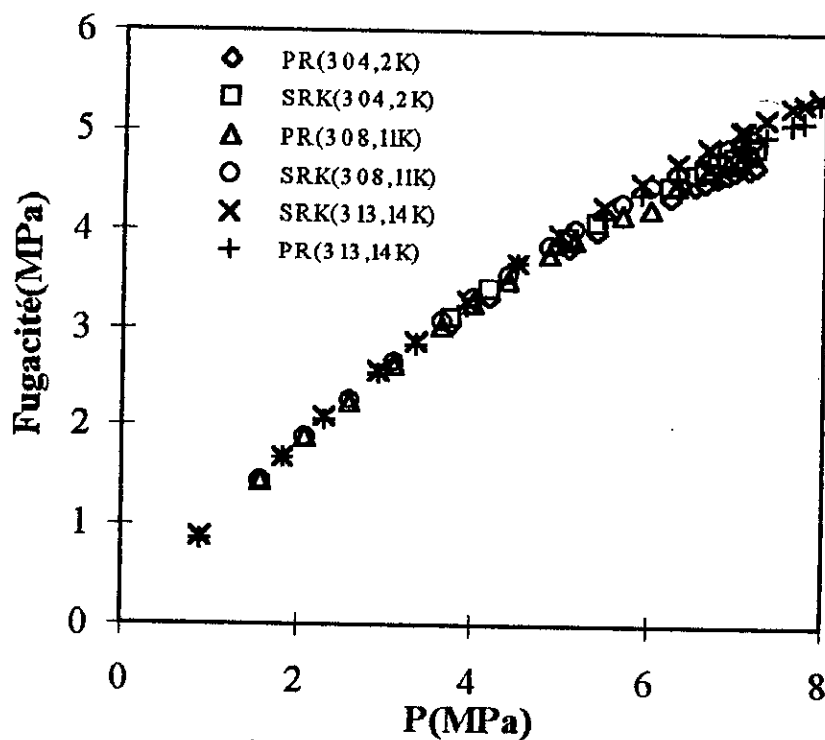


Fig 24: Fugacité du CO_2 pur

L'examen de la figure 24 montre que ni la température ni l'équation d'état n'ont une influence notable sur la fugacité du CO_2 .

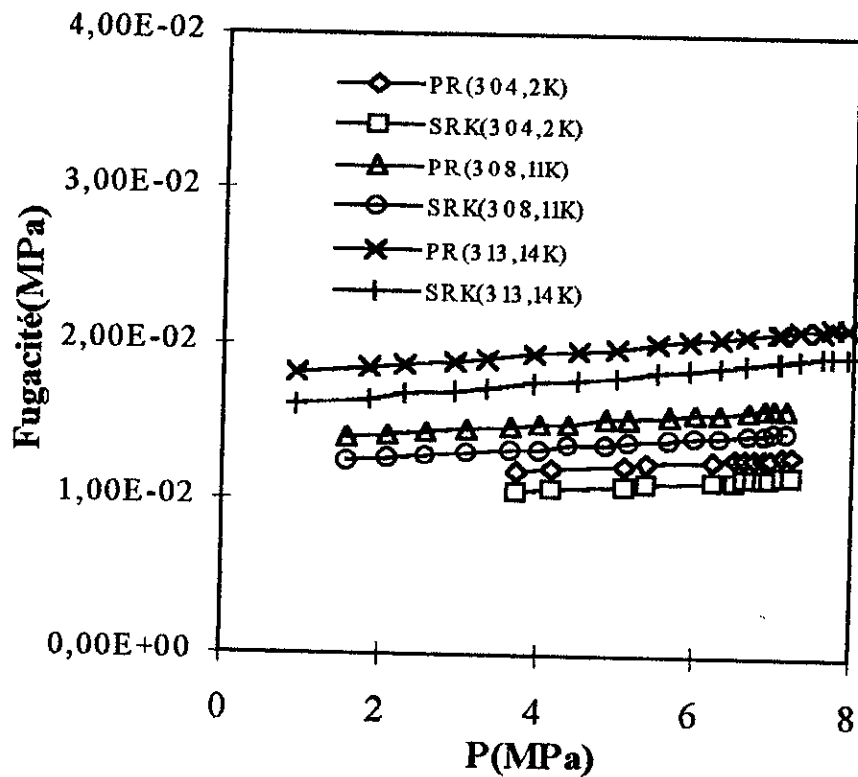


Fig 25: Fugacité de l'ethanol pur

On remarque que la fugacité croît avec l'accroissement de la température. Il faut noter que les résultats obtenus avec l'équation de PR sont plus élevés que ceux obtenus avec l'équation de SRK

VI.1.2 Mélange binaire:

VI.1.2.1 Coefficient de compressibilité:

Pour déterminer les coefficients de compressibilité et les fugacités par les équations d'état PR et SRK quatre règles de mélange ont été utilisées: la règle de mélange (RM) conventionnelle (C), la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid (P), la règle de mélange de Margules (M) et celle de Van Laar (VL). Les équations d'état PT et EE3 donnent des résultats proches de ceux trouvés pour les corps purs, ils ne sont donc pas pris en considération. Le calcul des coefficients de compressibilité et des fugacités établi en prenant en considération les paramètres d'interaction binaire donnés par le tableau 5 [19] a permis d'obtenir des valeurs significatives. Cependant, de meilleurs résultats sont obtenus en utilisant les paramètres d'interaction binaire qui tiennent compte de la variation de température [20]. Ces paramètres sont listés dans le tableau 8.

| Tableau 8: Valeurs des paramètres K_{ij} [20] | | | |
|--|--------|----------|----------|
| Système | T(K) | K_{ij} | K_{ji} |
| CO ₂ - C ₂ H ₅ OH | 308.15 | 0.072 | 0.069 |
| | 323.15 | 0.093 | 0.077 |
| | 338.15 | 0.089 | 0.061 |

Les figures 26, 27, et 28 représentent les coefficients de compressibilité à 304.2 K ,308.11 K et 313.14 K respectivement.

Les compositions du mélange pour chaque température et chaque pression sont données en annexe AII

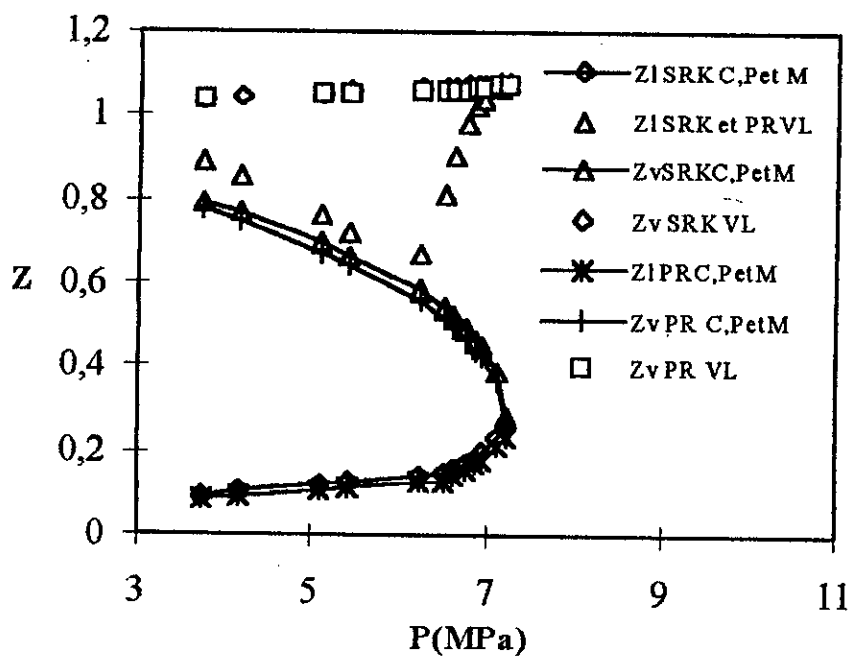


Fig 26: Coefficient de compressibilité du système CO₂-C₂H₅OH à T=304.2 K

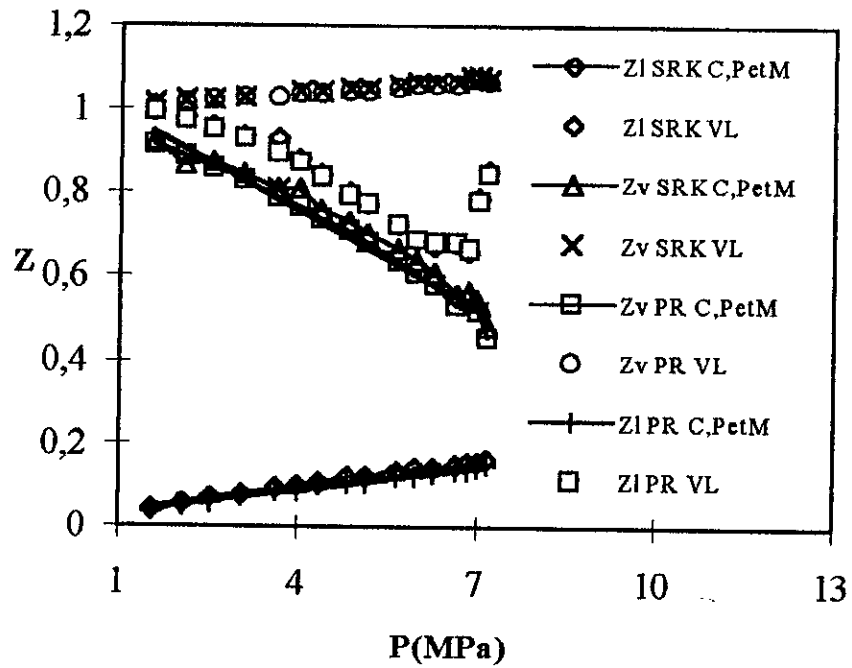


Fig 27: Coefficient de compressibilité du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à $T=308.11\text{ K}$

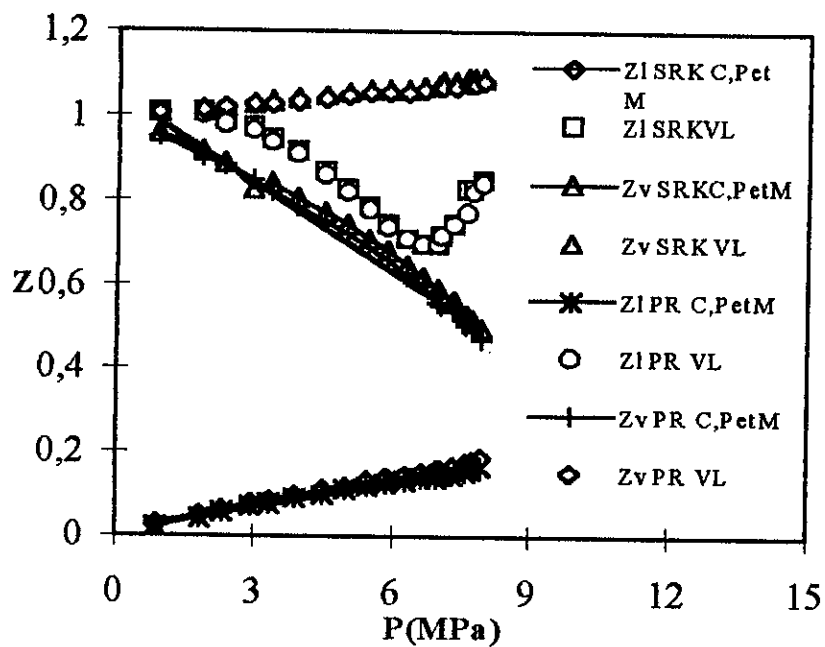


Fig 28: Coefficient de compressibilité du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à $T=313.14\text{ K}$

L'examen de ces figures montre que:

-les coefficients de compressibilité obtenus pour les différentes règles de mélange sont concordants sauf pour la règle de mélange de Van-Laar où une nette différence a été observée;

-les coefficients de compressibilité en phase liquide et en phase vapeur se rapprochent avec l'augmentation de la pression. L'extrapolation de ces courbes fait apparaître la convergence vers un point, le même résultat a été trouvé par Gundersen [25], il trouve également que ce point correspond à la pression critique du mélange pour une température donnée.

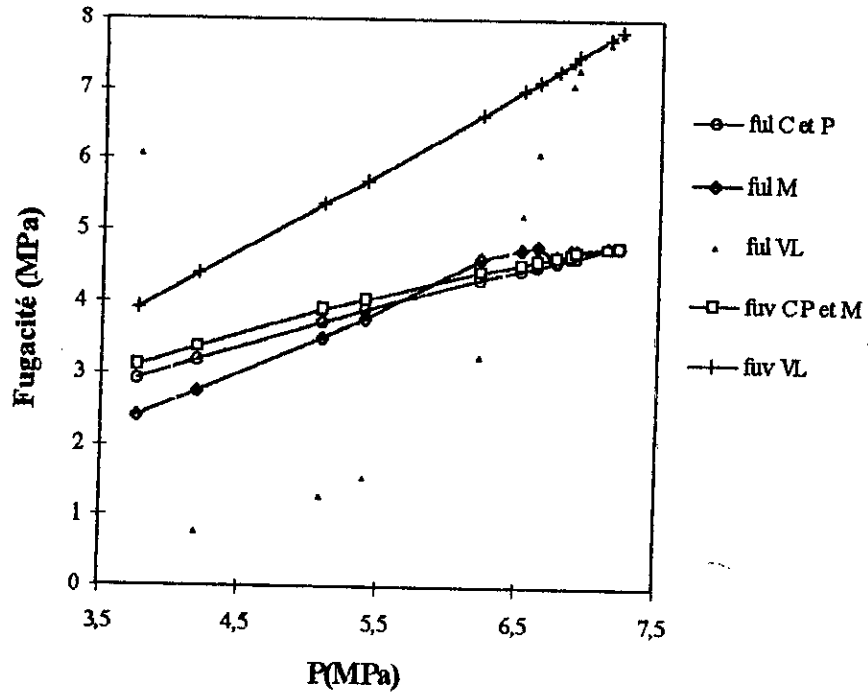
Ainsi les valeurs de pressions critiques et des coefficients de compressibilité critiques du mélange pour les trois températures sont regroupées dans le tableau 9.

| | | | |
|-------------|-------|--------|--------|
| T(K) | 304.2 | 308.11 | 313.14 |
| P_c (MPa) | 7.20 | 10.88 | 11.97 |
| Z_c | 0.267 | 0.227 | 0.200 |

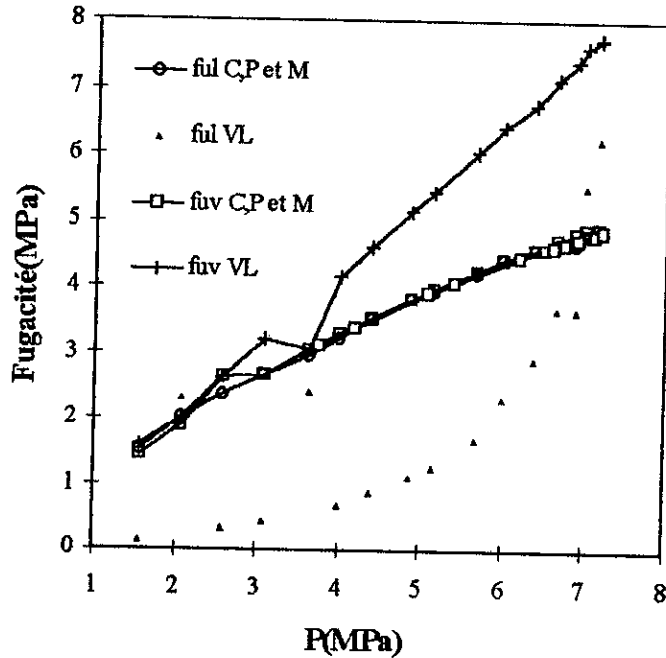
L'examen du tableau 9 montre que l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la pression critique du mélange et à une diminution du coefficient de compressibilité critique.

IV.1.2.2: Fugacités:

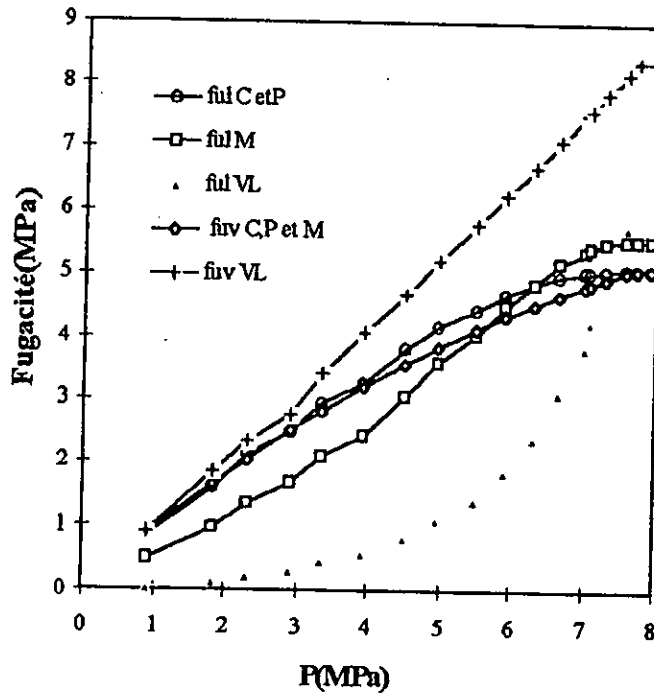
Les figures 29, 30 et 31 représentent les fugacités du CO_2 pour les températures 304.2K, 308.11 K et 313.14 K respectivement et les figures 32, 33 et 34 représentent celles de l'éthanol pour les mêmes températures.



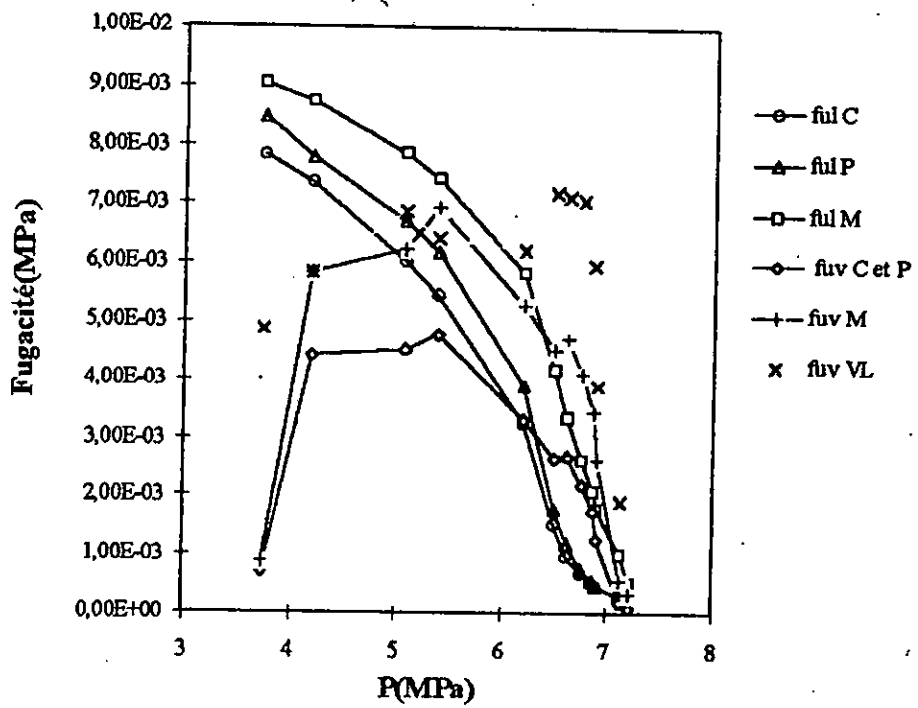
**Fig 29 :Fugacité du CO₂ à T=304,2K
dans le mélange binaire**



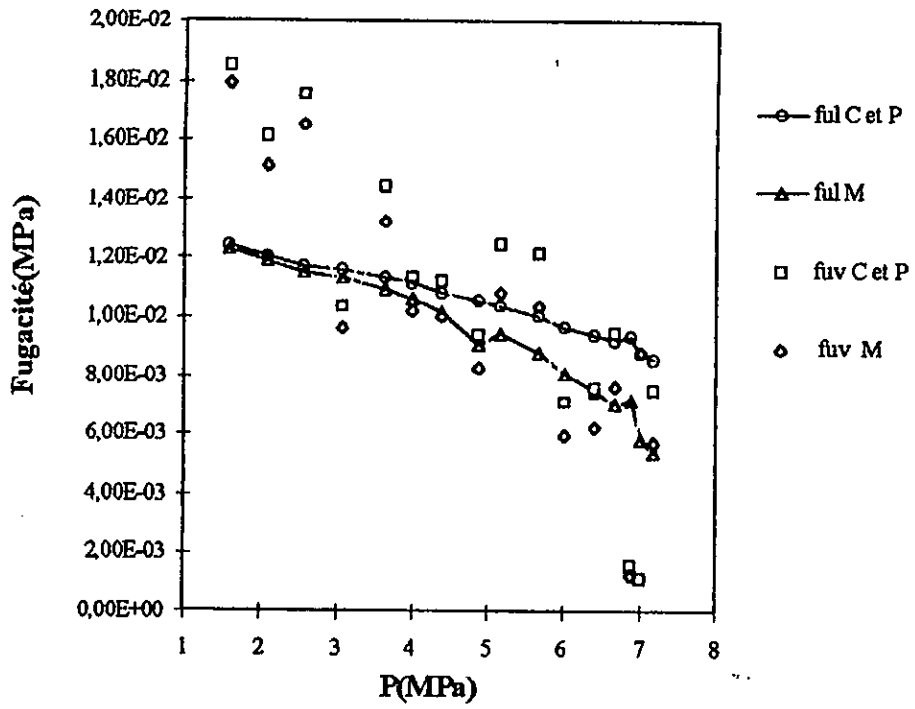
**Fig 30 :Fugacité du CO₂ à T=308,11 K
dans le mélange binaire**



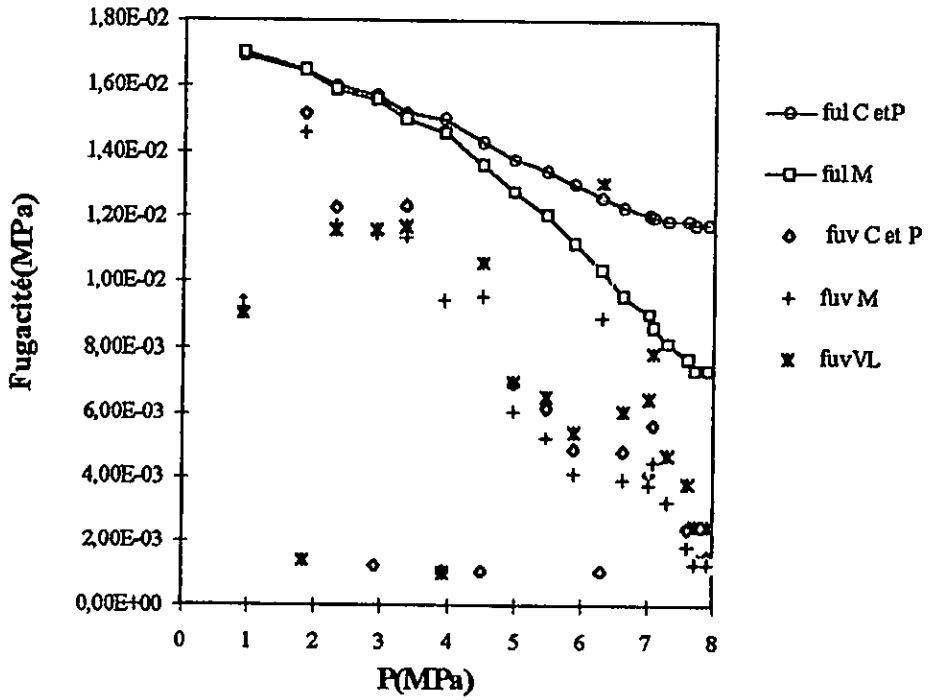
**Fig 31: Fugacité du CO₂ à T=313,14 K
dans le mélange binaire**



**Fig 32: Fugacité du C₂H₅OH à T=304,2 K
dans le mélange binaire**



**Fig 33: Fugacité du C_2H_5OH à $T=308,11 K$
dans le mélange binaire**



**Fig 34 : Fugacité du C_2H_5OH à $T=313,14 K$
dans le mélange binaire**

L'examen des figures conduit aux conclusions suivantes:

- L'équation d'état utilisée (PR ou SRK) n'a pas d'influence sur le calcul des fugacités.
- Les fugacités du CO₂ à l'état liquide et à l'état vapeur calculées à l'aide de la règle de mélange de Van Laar sont différentes pour tout le domaine de pression sauf pour des pressions voisines de la pression critique du CO₂ et ceci pour T=304.2 K.
- Les fugacités du CO₂ à l'état liquide et à l'état vapeur calculées à l'aide de la règle de mélange conventionnelle et la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid et de Margules sont proches.
- Comparées aux fugacités des corps purs, l'effet du mélange n'influe pas la fugacité du CO₂, par contre il est appréciable dans le cas de l'éthanol.

IV.2 CALCUL FLASH:

IV.2.1 Programmes de calcul:

Afin de prédire le diagramme d'équilibre du système CO₂-C₂H₅OH nous avons utilisé les équations d'état PR et SRK avec les règles de mélange conventionnelle, de Panagiotopoulos et Reid et de Margules et ce pour les températures 304.2 K, 308.11 K et 313.14 K et différentes pressions.

Les programmes sont écrits en langage FORTRAN. Le programme principal ELV qui permet le calcul des équilibres de phases fait appel à deux sous-programmes.

- Sous-programme FLASH qui permet de calculer à température et pression données le taux de vaporisation et les compositions des phases liquide et vapeur à l'équilibre. Il fait appel au sous-programme WEGS qui détermine le taux de vaporisation. L'initialisation des constantes d'équilibre est déterminé par l'expression proposée par Joulia[22].

$$K_i = \frac{P}{P^*} \exp \left[5.37(1 + \alpha \alpha_i) \left(1 - \frac{T}{T^*} \right) \right]$$

- Sous-programme FUGA spécifique au modèle thermodynamique choisi, il calcule les coefficients de compressibilité et les fugacités des constituants dans les deux phases. Il fait appel au sous-programme CARDAN [42] qui résout l'équation cubique en Z (coefficient de compressibilité)

Les organigrammes ELV et FLASH sont donnés en annexe AIII.

IV.2.2 Diagrammes d'équilibre:

Pour le calcul de l'équilibre du mélange CO₂- C₂H₅OH nous avons utilisé les données expérimentales données par la littérature [10],[31],[32], [34] et [37]. Les différents diagrammes obtenus sont représentés sur les figures 35, 36, 37 et 38.

Choix de la composition de l'alimentation:

Comme la composition de l'alimentation nous est inconnue, nous avons fait varier la composition du CO_2 dans l'alimentation z_{CO_2} de 0 à 1 avec un pas de 0.1.

Nous trouvons que:

| | | |
|------------------|------|---|
| $\omega = 0$ | pour | $0 < z_{\text{CO}_2} < (z_{\text{CO}_2})_1$ |
| $0 < \omega < 1$ | pour | $(z_{\text{CO}_2})_1 < z_{\text{CO}_2} < (z_{\text{CO}_2})_2$ |
| $\omega = 1$ | pour | $z_{\text{CO}_2} > (z_{\text{CO}_2})_2$ |

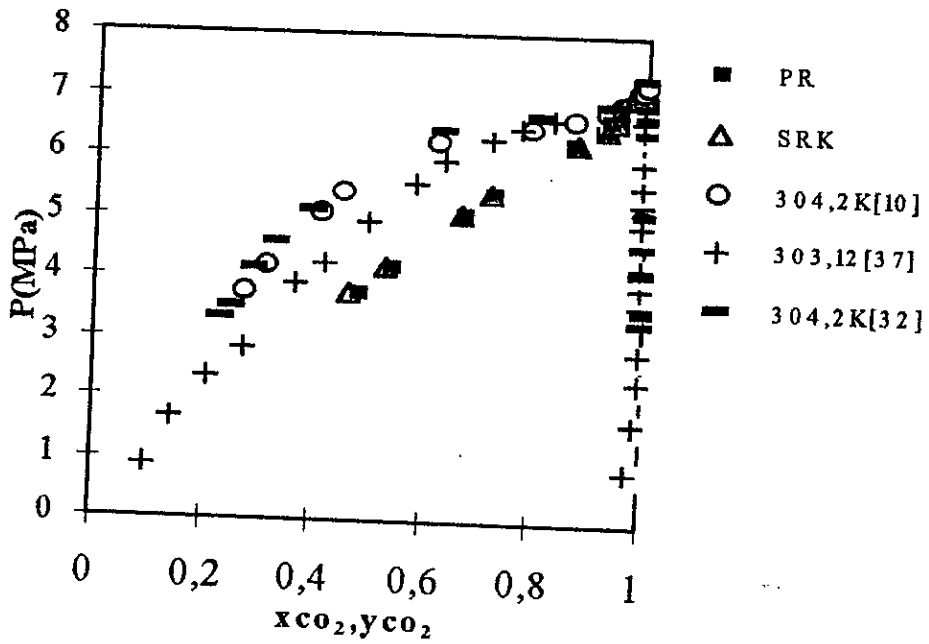
où $(z_{\text{CO}_2})_1$ et $(z_{\text{CO}_2})_2$ sont des compositions du CO_2 dans l'alimentation qui dépendent de la température et de la pression. $(z_{\text{CO}_2})_1$ augmente avec l'augmentation de la pression et $(z_{\text{CO}_2})_2$ est très proche de 1.

Au fur et à mesure que la pression s'élève le domaine $[(z_{\text{CO}_2})_1, (z_{\text{CO}_2})_2]$ devient de plus en plus restreint.

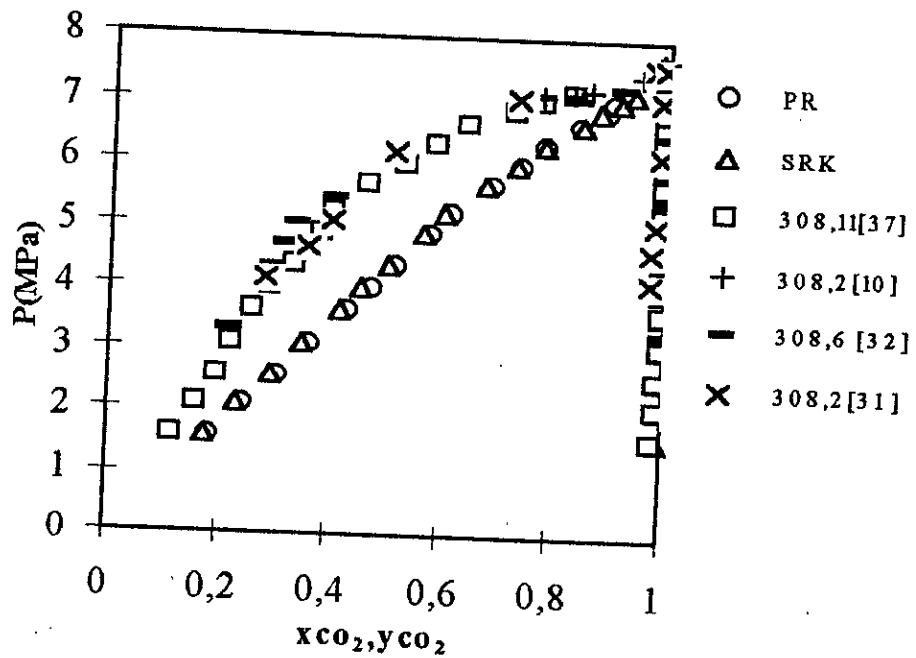
Le choix de la composition de l'alimentation a été donc fait de sorte à avoir à température fixée pour tout le domaine de pression une valeur du taux de vaporisation compris entre 0 et 1.

Cette composition est listées dans le tableau 10.

| | | | |
|-------------------|-------|--------|--------|
| T(K) | 304.2 | 308.11 | 313.14 |
| z_{CO_2} | 0.993 | 0.950 | 0.950 |



**Fig 35: Equilibre liquide-vapeur
 du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 à $T=304.2\text{ K}$**



**Fig 36: Equilibre liquide-vapeur
 du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 à $T=308,11\text{ K}$**

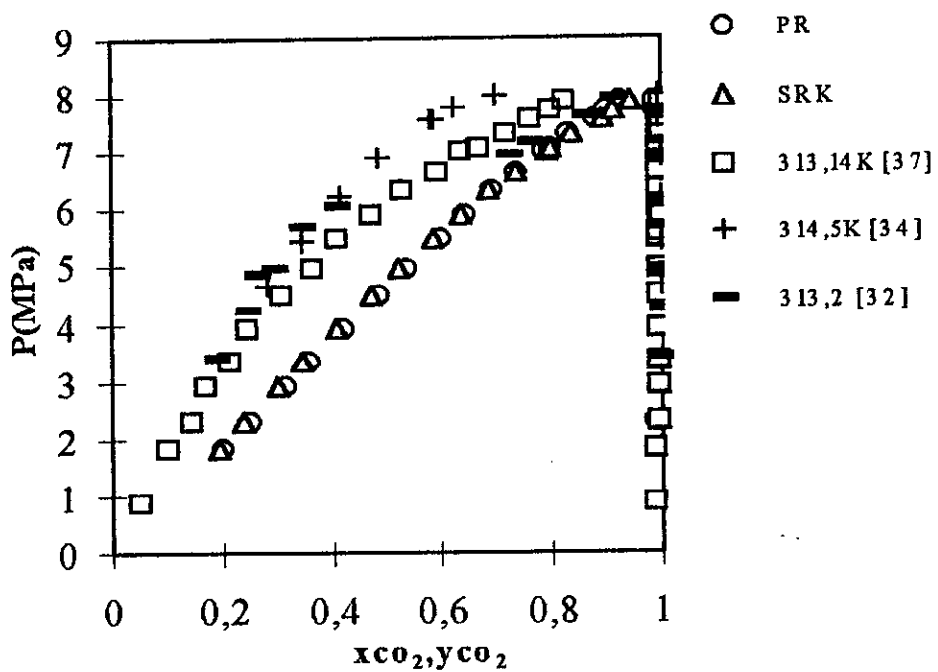


Fig 37: Equilibre liquide-vapeur du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à $T=313,14\text{ K}$

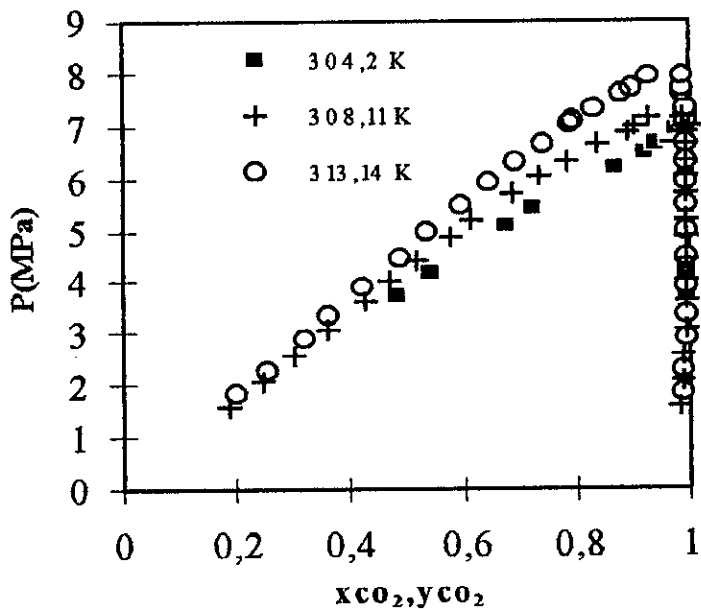


Fig 38: Equilibre liquide-vapeur du système $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 304,2 K, 308,11 K et 313,14 K

Pour une équation d'état donnée quelle que soit la règle de mélange choisie le calcul des équilibres donne les mêmes diagrammes. Pour la phase liquide, un écart a été observé entre les diagrammes expérimentaux et les diagrammes établis à partir des équations d'état. Ce résultat a été également mis en évidence par S.Takishima [10], H.Horizoe [36] et A.Z Panagiotopoulos [43].

L'écart observé serait dû à l'utilisation des règles de mélange classiques qui sont généralement préconisées aux composés non polaires ou/et à l'utilisation de la même équation d'état pour les deux phases pour tout le domaine de pression.

Cet écart peut être aussi dû aux valeurs des paramètres d'interaction binaire K_{ij} . Pour réduire cet écart entre les diagrammes expérimentaux et théoriques, Vidal [39] préconise l'utilisation des règles de mélange basées sur la concentration locale, et la modification du paramètre b, c'est à dire le covolume.

Les diagrammes d'équilibre établis sur la figure 38 pour les trois températures montrent que le domaine biphasique liquide-vapeur s'élargit avec l'augmentation de la température. Le même résultat a été observé par S.Takishima [10].

IV.2.4 Coefficients de partage:

Le coefficient de partage du CO_2 a été déterminé par l'expression:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Les résultats obtenus pour les différentes températures sont représentés sur les figures 39, 40, 41 et 42.

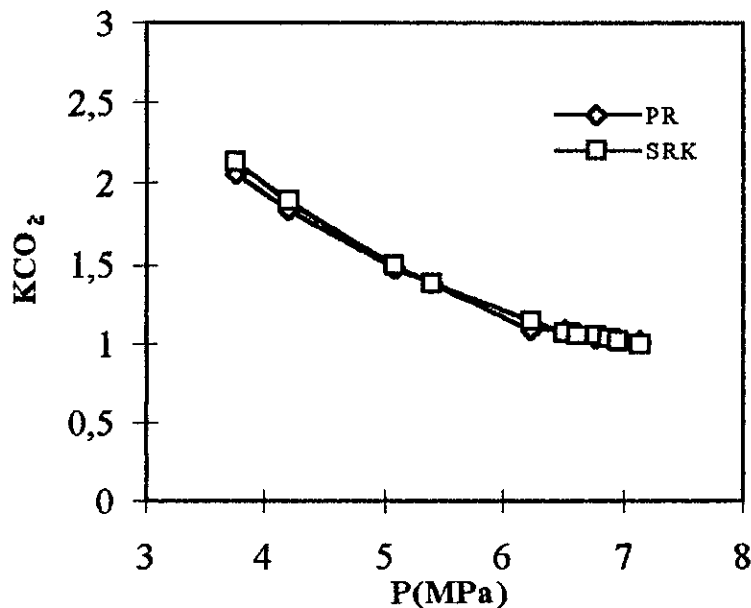
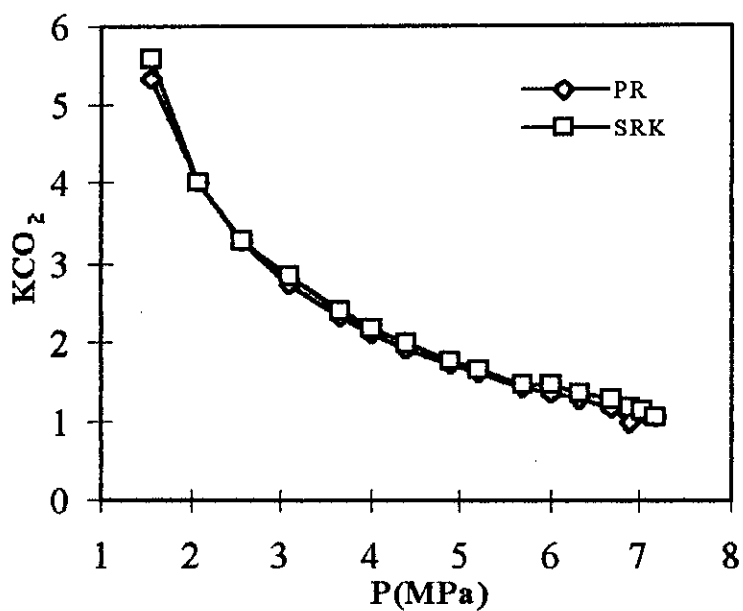
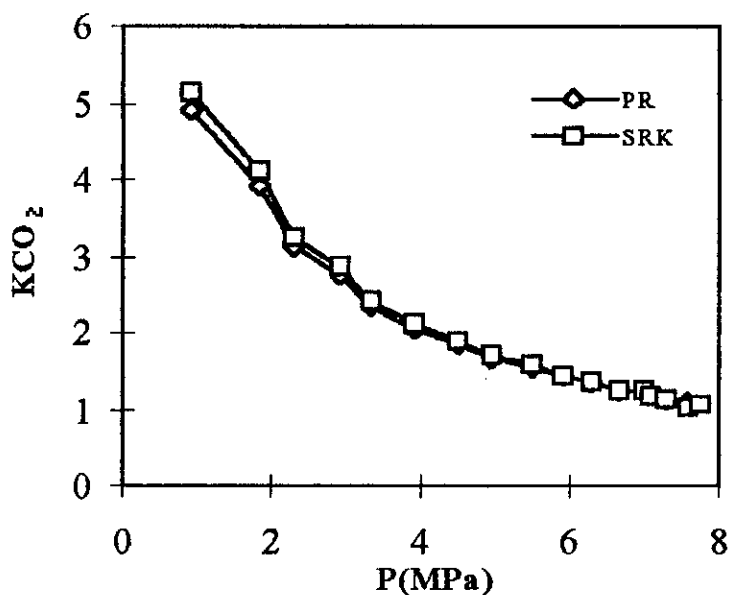


Fig 39: Coefficient de partage du CO_2 à $T=304,2 \text{ K}$



**Fig 40: Coefficient de partage du CO₂ à
T=308,11 K**



**Fig 41: Coefficient de partage du CO₂ à
T=313,14 K**

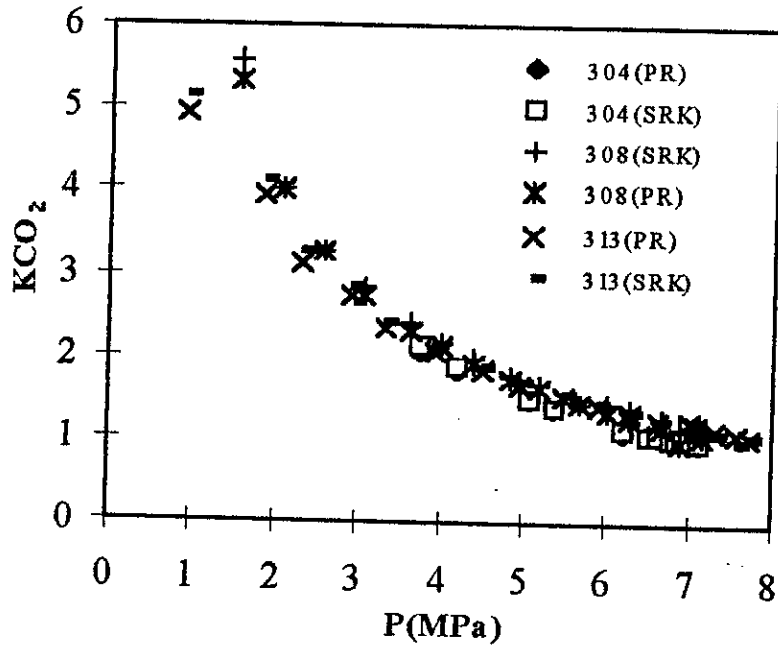


Fig 42: Coefficient de partage du CO₂

Ces courbes font apparaître que les coefficients de partage du CO₂ décroissent quand la pression augmente et s'approchent de la valeur 1 quand cette pression devient proche de sa valeur critique. Aussi cette valeur indique que le mélange approche l'état critique du CO₂ à pressions élevées. Ces mêmes conclusions ont été notées également par Gundersen [25] et Chang-yih day [37].

VI.2.4 Taux de vaporisation:

Les figures 43, 44, 45 et 46 représentant la variation du taux de vaporisation en fonction de la pression montre qu'à basses pressions, le taux de vaporisation s'approche de la valeur 1 indiquant que le mélange tend vers une phase vapeur. On note également que jusqu'à une pression d'environ 5 MPa, les courbes présentent un palier, et qu'à partir de la pression critique du CO₂, le taux de vaporisation décroît rapidement jusqu'à une valeur proche de 0.1, le mélange tend alors vers une phase liquide. Ces résultats ont été également mis en évidence par K.E Starling [44].

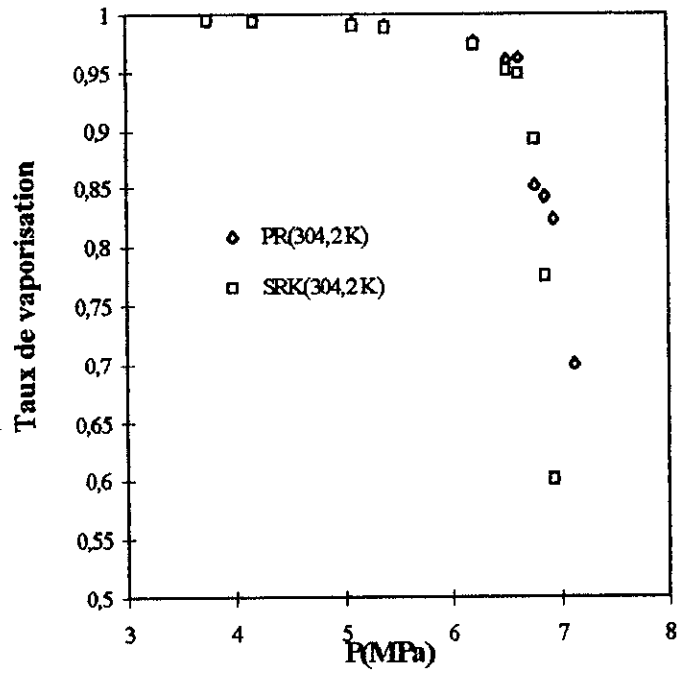


Fig 43 :Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=304,2 K

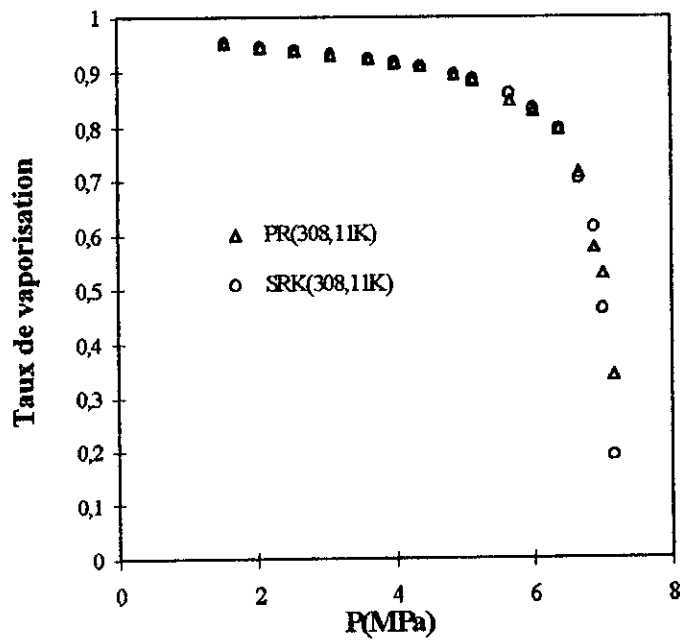


Fig 44 :Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=308,11 K

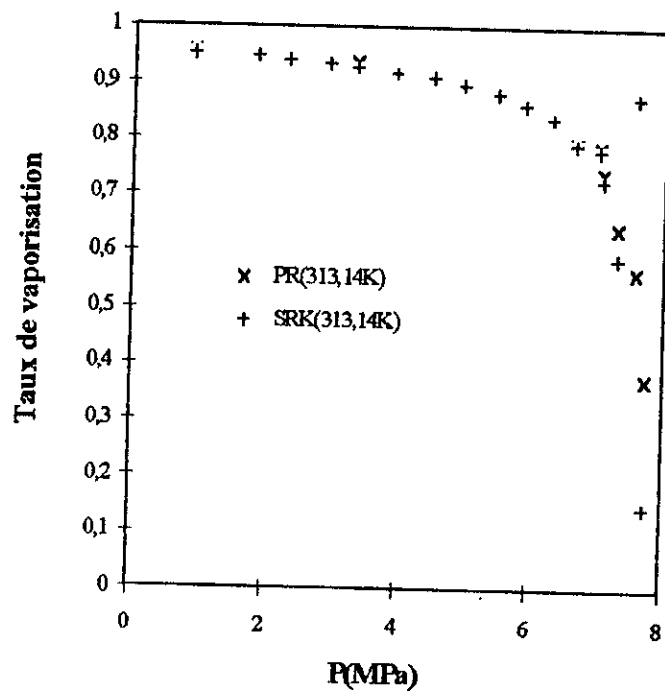


Fig 45: Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=313,14K

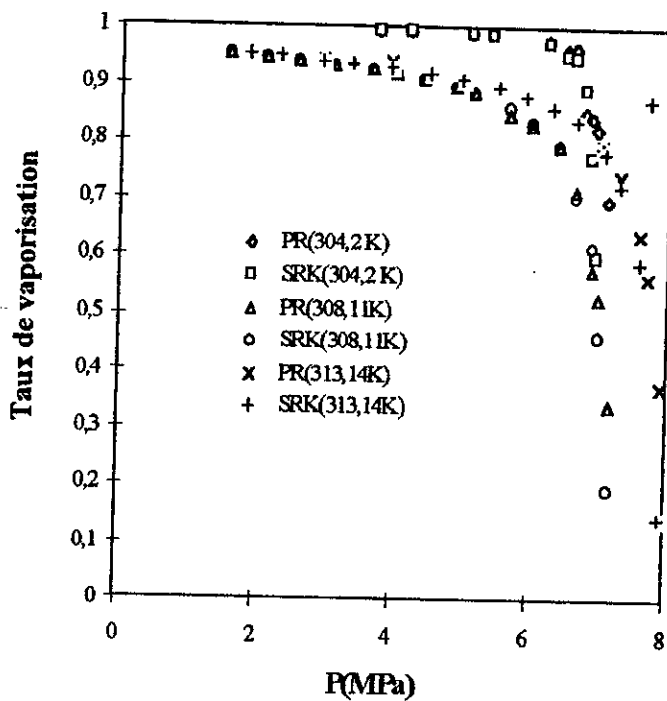


Fig 46 : Taux de vaporisation en fonction de la pression

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE:

Dans le domaine de l'extraction par fluide supercritique on se heurte souvent au manque de modèle permettant de bien rendre compte du comportement thermodynamique des composés polaires et supercritiques.

A cet effet, l'étude préliminaire menée sur l'évaluation des coefficients de compressibilité et les fugacités du système CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a permis de tirer quelques conclusions quant aux équations d'état et règles de mélange utilisées:

-les coefficients de compressibilité des corps purs déterminés à partir des équations d'état classiques de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kwong sont appréciables et concordent avec ceux donnés par la littérature, par contre ceux évalués à partir des équations d'état à trois paramètres telles que l'équation d'état de Patel-Teja et l'équation cubique à trois paramètres sont très différents. En effet, Vidal [39] a mentionné que le sens physique des paramètres dans de telles équations d'état est douteux et risque de conduire à des résultats aberrants.

-la température et l'équation d'état choisie n'ont aucune influence notable sur la fugacité du CO_2 , par ailleurs, celle de l'éthanol varie en fonction de la température et de l'équation d'état utilisée.

-les différentes règles de mélange utilisées (conventionnelle, de Panagiotopoulos et Reid et de Margules) donnent des résultats concordants et satisfaisants sauf pour la règle de mélange de Van-Laar où une nette différence a été observée, ceci peut être dû au paramètre a_{ij} qui diffère des autres par son quotient de coefficient d'interaction (K_{ij}).

-une convergence vers un point des coefficients de compressibilité en phase liquide et en phase vapeur a été observée, ceci nous a permis d'évaluer la pression critique (P_c) ainsi que le coefficient de compressibilité critique (Z_c) du mélange pour une température donnée.

La deuxième partie de l'étude a eu pour objectif d'établir un calcul flash pour le système binaire CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, c'est ainsi que l'estimation de l'équilibre de phase nous a permis de retenir ce qui suit:

-pour une équation d'état donnée quelque soit la règle de mélange choisie la calcul de l'équilibre donne les mêmes diagrammes d'équilibre.

-pour la phase liquide un écart a été observé entre le diagramme expérimental et le diagramme établi à partir des équations d'état, ceci serait dû à l'utilisation des règles de mélange classiques qui sont généralement préconisées aux composés non polaires ou/et à l'utilisation de la même équation d'état pour les deux phases pour tout le domaine de pression.

Enfin, afin de réduire cet écart, il serait souhaitable de travailler avec les règles de mélange basées sur la concentration locale, et la modification du covolume (b).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] R.ROSSET P.MOURIER et M.CLAUDE ,L'actualité chimique ,sep 1986.
- [2] M.PERRUT, Les procédés de fractionnement avec fluides supercritiques, Ed de l'ENSIC.
- [3] M.PERRUT ,Les applications des fluides supercritiques, 2^{ème} colloque sur les fluides supercritiques, Paris 16/17 octobre 1991.
- [4] L.BRUSHI, G.TORZO ,Physics letters, vol 98 A, n° 4-5,oct 1983.
- [5] D.K DANDGE , J.P HELLER et K.V WILSON ,Ind.Eng.Chem.Prod.Dev,1985.
- [6] M.PERRUT,l'extraction par fluide supercritique, L'actualité chimique, Avril-Mai 1988.
- [7] M.MCHUGH,V.J.KRUKONIS ,Phase diagrams for supercritical fluide-solute mixtures, Fluid Extraction Practice and Principles, Butherworths 1986.
- [8] D.RICHON ,Equilibres multiphasiques dans les fluides supercritiques, Fluides supercritiques et matériaux 4-7 juillet 1995. Chateau du Thil Saint Boil. France ,Ed Fcansell et J.P Petitet.
- [9] K.KECH, H.KNAPP , Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibria of binary and ternary systems of Nitrogen, Ethene and Methanol, Experiment and data evaluation, Fluid Phase Equilibria, vol 26 ,1986.
- [10] S.TAKISHIMA et coll, Phase Equilibria for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ system, J. Chem. Eng. Jpn, vol 19, n°1, 1986.
- [11] D.RICHON, Description et mesure des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des fluides supercritiques, Colloque sur les fluides supercritiques caractéristiques et applications , Paris, Jeudi 24 Mai 1984.
- [12] S.DUBOC et coll, Les données thermodynamiques en extraction supercritique: utilité et méthodes de mesure, Actes du colloque de Pont-A-Mousson ,Institut National Polytechnique de lorraine.
- [13] J.M SMITH,H.C.VANNESS, Introduction to chemical engineering Thermodynamics Mc.GrawHill, 1987.
- [14] W.C EDMISTER,B.IKLEE, Applied Hydrocarbon Thermodynamics, vol 1,GPC,1984.
- [15] R.STRYJEK et VERA, An improved Peng-Robinson Equation of state for pure compounds and mixtures , Can. J. Chem. Eng, vol 64 ,Avril .1986.
- [16] R.STRYJEK et VERA ,A cubic Equation of state for accurate vapor-liquid calculations, Can. J.Chem.Eng, vol 64, Oct 1986.

- [17] LITSUOYANAMOTO , Phase equilibrium model for separation of ethanol water solution using super and subcritical propane solvent extraction, *J.Chem.Eng .Jpn*, vol 26,n°5,1993.
- [18] FUAN-NANTSAI et DONG-SYAU JAN , A three cubic equation of state for fluids and fluid mixtures Supercritical , *Can. J. Chem. Eng* ,vol 68, June 1990.
- [19] X.JOULIA et B.KOEHRET, Simulation d'un procédé d'extraction par fluide supercritique, Summer School on Extraction , Toulouse, 7-11 Septembre,1987.
- [20] A.Z PANAGIOTOPOULOS et R.C REID, High Pressure Phase Equilibria in ternary fluid mixtures with supercritical component, *Am .Chem. Society .ACS Division of Fuel Chemistry*,vol 30, n°3, 1985.
- [21] DONG-SYAU et FUAN-NANTSAI , A New Four-Parameter Cubic Equation of state for Mixtures Vapor Liquid Equilibrium Calculations, *Can. J. Chem. Eng* ,vol ,79, Avril 1992.
- [22] X.JOULIA et coll ,Hybrid Method Phase Equilibrium flash calculations , *Fluid Phase Equilibria* ,vol 26 ,1986.
- [23] H.HIROSE et coll , *J.Chem.Eng.Jpn*, vol 11,n°2,1988.
- [24) M.MICHELSEN, Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, vol 4, 1980.
- [25] T.GUNDERSEN , Numerical aspects of the implementation of cubic equations of state in flash calculation routines, *Computers and Chemical Engineering*, Vol.6,n°3,1982.
- [26] M.N.AMMAR, H.RENON, *Aiche Journal*, vol 33, n°6,1987.
- [27] K.FOUTOUH, K.SHUKA, A comparative study of numerical methods for calculating phase equilibria in fluid mixtures from an equation of state, *Chem.Eng.Sci*, vol 51, n°15, 1996.
- [28] M.S.KUK, J.C.MONTAGNA, Solubility of oxygenated hydrocarbons in supercritical carbon dioxide, M.E et coll (Ed), *Chemical Engineering at supercritical fluid conditions*, Ann Arbor Science Publisher, Michigan 1988.
- [29] W.DORAU et coll, VLE Data for CO₂-CF₂Cl₂ ,N₂- CO₂ , N₂- CF₂Cl₂ et N₂- CO₂- CF₂Cl₂ , *Cryogenics*, Jan 1983.
- [30] E.A BRIGNOLE et coll, Application of a local composition Equation of state to supercritical fluid phase Equilibrium Problems, Ber, Brunsenges, *Phys.Chem* ,vol 88,1984.
- [31] Z.SHEN,F.TAN,J.YANG,J.WANG ,Study on the equation of state for supercritical gas-liquid equilibrium, *International symposium on supercritical fluids proceedings*. Tome1 October 17,18,19,1988 Nice, France.

- [32] Y.S FENG, X.Y DU, C.F LI et Y.J.HOU, **An apparatus for determining high pressure fluid phase equilibria and its applications to supercritical carbon dioxide mixtures**, International symposium on supercritical fluids proceedings. Tome1. October 17,18,19,1988 Nice, France.
- [33] L.BERNARD, A.KELLER et D.BARTH, **Modélisation du fractionnement liquide-fluide multiétage: application à la deshydratation de l'éthanol**, 2^{ème} colloque sur les fluides supercritiques, Paris 16/17 octobre 1991.
- [34] D.W.JENNINGS, RONG-JWYN LEE, AMYN S.TEJA, **Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide+ Ethanol and Carbon Dioxide+1-Butanol systems**, J.Chem.Eng.Data, vol 36, 1991.
- [35] S.HIROHAMA, T.TAKATSUYA, **Measurement and correlation of phase equilibria for the carbon-dioxide-ethanol-water system**, J.Chem.Eng, vol 26, n°4, 1993.
- [36] H.HORIZOE, T.TANIMOTO et I.YAMAMOTO, **Phase liquid model for separation of ethanol water solution using a subcritical solution extraction**, J.Chem.Eng.Jpn, vol 26, n°5, 1993.
- [37] CHANG-YIH DAY, CHIEMING J.CHANG, CHIU-YANG CHEN, **Phase equilibrium of Ethanol+CO₂ and Acetone+CO₂ at Elevated Pressures**, J.Chem.Eng.Data, vol41, 1996.
- [38] J.GOSSE, **Données thermodynamiques des fluides**, Techniques de l'ingénieur K 537, 1990.
- [39] J.VIDAL, **Les règles de mélange appliquées aux équations d'état, les fluides supercritiques et applications**, Actes du colloque de Pont-A-Mousson, 20,21 Mai 1987.
- [40] G.SOAVE, **Improvement of the Van Der Waals equation of state**, Chem.Eng.Sci, vol 39, n°2, 1984.
- [41] O.A HOUGEN, K.M WATSON, R.A RAGATZ, **Chemical Process Principles Part II** 1959.
- [42] A.KUROSH, **Cours d'algèbre supérieure**, Ed MIR Moscou, 1984.
- [43] A.Z.PANAGIOTOPOULOS et R.C.REID, **Multiphase high pressure equilibrium ternary systems**, Fluid Phase Equilibria, vol 29, 1986.
- [44] K.E.STARLING, M.A.KHAN, and S.WATANASIRI, **Fundamental thermodynamics of supercritical extraction**, Supercritical Fluid Technology, Ed by J.M.L Penninger. Elsevier, 1985.

NOMENCLATURE:

| | |
|--------------|---|
| a,b,c,A,B,C: | paramètres d'équations d'état |
| F: | débit molaire d'alimentation |
| H: | paramètre dans les équations d'état |
| K: | constante d'équilibre |
| k: | paramètre dans les équations d'état |
| K_{ij} : | paramètre d'interaction binaire |
| L: | débit molaire liquide |
| n: | nombre d'éléments |
| P: | pression |
| R: | constante des gaz parfaits |
| T: | température absolue |
| v: | volume molaire |
| x: | composition molaire liquide |
| y: | composition molaire vapeur |
| z: | composition molaire de l'alimentation |
| Z: | coefficient de compressibilité |
| Z_l : | coefficient de compressibilité en phase liquide |
| Z_v : | coefficient de compressibilité en phase vapeur |

LETTRES GRECQUES:

| | |
|---|--|
| ϕ : | coefficient de fugacité |
| ω : | taux de vaporisation |
| ω_a : | facteur acentrique |
| η_{ij} : | paramètres binaire |
| λ_{ij} : | énergie d'interaction entre molécules i et j |
| $\xi_c, \Omega_a, \Omega_b$ et Ω_c : | paramètres dans les équations d'état |
| ψ : | fonction objective |

ABREVIATIONS:

| | |
|----------|--|
| C: | conventionnelle |
| EE: | équation d'état |
| EE3: | équation d'état cubique à trois paramètres |
| FSC: | fluide supercritique |
| fu: | fugacité |
| fu_l : | fugacité en phase liquide |
| fu_v : | fugacité en phase vapeur |
| M: | Margules |
| P: | Panagiotopoulos et Reid |
| PR: | Peng-Robinson |
| PT: | Patel-Teja |
| RM: | règle de mélange |
| SRK: | équation d'état de Soave-Redlick-Kwong |
| VL: | Van-Laar |

INDICES:

| | |
|-----|----------------------------------|
| c: | propriétés critiques |
| r: | propriétés réduites |
| ij: | propriétés des composants i et j |

LISTE DES FIGURES:

- Figure 1: Diagramme P-T pour un corps pur
- Figure 2: Diagrammes de Phase (P, T) et (P, ρ) du CO₂ pur
- Figure 3: Paramètres de solubilité de quelques solvants usuels (valeurs de δ à l'état liquide sous 1 atm) et valeurs de $\delta=1,25 P_c^{0.5}$ de quelques fluides à l'état liquide ($\rho=\rho_{liq}$)
- Figure 4: Courbes de diagrammes de phase des mélanges binaires.
- Figure 5: Diagrammes de phases des mélanges binaires de type 1
- Figure 6: Diagrammes P-x des systèmes CO₂-n hexane et CO₂- toluène
- Figure 7: Diagramme P-T-x pour la région liquide liquide vapeur d'un mélange binaire
- Figure 8: Diagrammes de phase pour le système C₂H₄(1)-CH₃OH(2)
- Figure 9: Diagrammes de phase des mélanges binaires de type 3
- Figure 10: Mélanges de type 3 obtenus à 14.5°C (a) éthylène-n-propanol (b) éthylène-o-dichlorobenzène
- Figure 11: Diagrammes de phase des mélanges binaires de type 4
- Figure 12: Diagramme P-x pour le système CO₂-squalane
- Figure 13: Diagramme P-x pour le système CO₂-H₂O
- Figure 14: Exemples de courbes de mélange critique pour les systèmes de type 4
- Figure 15: Courbe pression volume avec passage de l'état liquide à l'état liquide-vapeur
- Figure 16: Coefficient de compressibilité du CO₂ à T=304.2 K
- Figure 17: Coefficient de compressibilité du CO₂ à T=308.11 K
- Figure 18: Coefficient de compressibilité du CO₂ à T=313.14 K
- Figure 19: Coefficient de compressibilité du CO₂ pur
- Figure 20: Coefficient de compressibilité de l'éthanol pur
- Figure 21: Coefficient de compressibilité du CO₂ en fonction de Tr et Pr
- Figure 22: Coefficient de compressibilité de l'éthanol en fonction de Tr et Pr
- Figure 23: Diagramme du coefficient de compressibilité en fonction des coordonnées réduites pour un corps pur
- Figure 24: Fugacité du CO₂ pur
- Figure 25: Fugacité de l'éthanol pur
- Figure 26: Coefficient de compressibilité du système CO₂-C₂H₅OH à T=304.2 K
- Figure 27: Coefficient de compressibilité du système CO₂-C₂H₅OH à T=308.11 K
- Figure 28: Coefficient de compressibilité du système CO₂-C₂H₅OH à T=313.14 K
- Figure 29: Fugacité du CO₂ à T=304.2 K
- Figure 30: Fugacité du CO₂ à T=308.11 K
- Figure 31: Fugacité du CO₂ à T=313.14 K
- Figure 32: Fugacité du C₂H₅OH à T=304.2 K
- Figure 33: Fugacité du C₂H₅OH à T=308.11 K
- Figure 34: Fugacité du C₂H₅OH à T=313.14 K
- Figure 35: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂-C₂H₅OH à T=304.2 K
- Figure 36: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂-C₂H₅OH à T=308.11 K
- Figure 37: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂-C₂H₅OH à T=313.14 K
- Figure 38: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂-C₂H₅OH à T=304.2 K, T=308.11 K et T=313.14 K
- Figure 39: Coefficient de partage du CO₂ à T=304.2 K
- Figure 40: Coefficient de partage du CO₂ à T=308.11 K
- Figure 41: Coefficient de partage du CO₂ à T=313.14 K
- Figure 42: Coefficient de partage du CO₂ à T=304.2 K, T=308.11 K et T=313.14 K
- Figure 43: Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=304.2 K
- Figure 44: Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=308.11 K
- Figure 45: Taux de vaporisation en fonction de la pression à T=313.14 K

Figure 46: Taux de vaporisation en fonction de la pression
Figure AIII.1: Organigramme VLE
Figure AIII.2: Organigramme FLASH

LISTE DES TABLEAUX:

| | |
|-----------------|---|
| Tableau 1: | Ordre de grandeur de la masse volumique ρ , de la viscosité η et du coefficient de diffusion D pour les liquides, les gaz et les fluides supercritiques |
| Tableau 2: | Applications du fractionnement fluide-liquide par CO_2 supercritique Tableau 2: Valeurs des paramètres H et ξ_c |
| Tableau 3: | Applications industrielles de l'extraction supercritique à l'industrie alimentaire |
| Tableau 4: | Valeurs des paramètres d'interaction binaire K_{ij} [19] |
| Tableau 5: | Valeurs des paramètres η_{ij} |
| Tableau 6: | Revue bibliographique |
| Tableau 7: | Paramètres des composés CO_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
| Tableau 8: | Valeurs des paramètres d'interaction binaire K_{ij} [20] |
| Tableau 9: | Valeurs de P_c et Z_c du mélange |
| Tableau AI.1.1: | Coefficients de compressibilité du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 304.2 K |
| Tableau AI.1.2: | Coefficients de compressibilité du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 308.11 K |
| Tableau AI.1.3: | Coefficients de compressibilité du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 313.14 K |
| Tableau AI.1.4: | Fugacités du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 304.2 K |
| Tableau AI.1.5: | Fugacité du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 308.11 K |
| Tableau AI.1.6: | Fugacité du CO_2 (1) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 313.14 K |
| Tableau AI.2.1: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation SRK à 304.2K avec K_{ij} [19] |
| Tableau AI.2.2: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation PR à 304.2K avec K_{ij} [19] |
| Tableau AI.2.3: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation PR à 304.2K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.2.4: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation SRK à 304.2K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.2.5: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation SRK à 308.11K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.2.6: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation PR à 308.11K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.2.7: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation PR à 313.14K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.2.8: | Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) avec l'équation SRK à 313.14K avec K_{ij} [20] |
| Tableau AI.3.1: | Equilibre liquide-vapeur du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 304.2 K |
| Tableau AI.3.2: | Equilibre liquide-vapeur du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 308.11 K |
| Tableau AI.3.3: | Equilibre liquide-vapeur du système CO_2 (1)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) à 313.14 K |
| Tableau AII.1: | Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [10] |
| Tableau AII.2: | Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [31] |
| Tableau AII.3: | Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [32] |
| Tableau AII.4: | Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [34] |
| Tableau AII.5: | Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [37] |

**ANNEXE AI:
TABLEAUX DES
RESULTATS**

ANNEXE AI.1: COEFFICIENTS DE COMPRESSIBILITE ET FUGACITES DES CORPS PURS (CO₂-C₂H₅OH)

Tableau AI.1.1: Coefficients de compressibilité du CO₂ (1) et de C₂H₅OH (2) à 304.2 K

| P(MPa) | Z ₁ PR | Z ₁ SRK | Z ₁ PT | Z ₁ EE3 | Z ₂ PR | Z ₂ SRK | Z ₂ PT | Z ₂ EE3 |
|--------|-------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3.75 | 0.780 | 0.798 | 7.71 10 ⁻³ | 2.9910 ⁻² | 0.094 | 0.105 | 1.55 10 ⁻² | 5.96 10 ⁻² |
| 4.19 | 0.749 | 0.793 | 8.62 10 ⁻³ | 3.3510 ⁻² | 0.104 | 0.117 | 1.73 10 ⁻² | 6.66 10 ⁻² |
| 5.09 | 0.680 | 0.751 | 1.05 10 ⁻² | 4.0610 ⁻² | 0.127 | 0.142 | 2.10 10 ⁻² | 8.09 10 ⁻² |
| 5.40 | 0.653 | 0.736 | 1.11 10 ⁻² | 4.3110 ⁻² | 0.134 | 0.151 | 2.23 10 ⁻² | 8.58 10 ⁻² |
| 6.22 | 0.572 | 0.698 | 1.28 10 ⁻² | 4.9610 ⁻² | 0.155 | 0.174 | 2.57 10 ⁻² | 9.89 10 ⁻² |
| 6.51 | 0.536 | 0.684 | 1.34 10 ⁻² | 5.2010 ⁻² | 0.162 | 0.182 | 2.69 10 ⁻² | 0.103 |
| 6.63 | 0.519 | 0.678 | 1.36 10 ⁻² | 5.2910 ⁻² | 0.165 | 0.185 | 2.74 10 ⁻² | 0.105 |
| 6.77 | 0.498 | 0.671 | 1.39 10 ⁻² | 5.4110 ⁻² | 0.168 | 0.189 | 2.80 10 ⁻² | 0.108 |
| 6.87 | 0.841 | 0.666 | 1.41 10 ⁻² | 5.4810 ⁻² | 0.171 | 0.192 | 2.84 10 ⁻² | 0.109 |
| 6.95 | 0.466 | 0.662 | 1.43 10 ⁻² | 5.5510 ⁻² | 0.173 | 0.194 | 2.87 10 ⁻² | 0.110 |
| 7.13 | 0.423 | 0.653 | 1.47 10 ⁻² | 5.6910 ⁻² | 0.177 | 0.199 | 2.94 10 ⁻² | 0.113 |
| 7.22 | 0.391 | 0.648 | 1.48 10 ⁻² | 5.7610 ⁻² | 0.180 | 0.202 | 2.98 10 ⁻² | 0.115 |

Tableau AI.1.2: Coefficients de compressibilité du CO₂ (1) et de C₂H₅OH (2) à 308.11 K

| P(MPa) | Z ₁ PR | Z ₁ SRK | Z ₁ PT | Z ₁ EE3 | Z ₂ PR | Z ₂ SRK | Z ₂ PT | Z ₂ EE3 |
|--------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.57 | 0.918 | 0.926 | 3.19 10 ⁻³ | 1.24 10 ⁻² | 0.039 | 0.044 | 6.40 10 ⁻² | 2.47 10 ⁻² |
| 2.09 | 0.890 | 0.900 | 4.24 10 ⁻³ | 1.6510 ⁻² | 0.052 | 0.058 | 8.52 10 ⁻² | 3.28 10 ⁻² |
| 2.58 | 0.862 | 0.875 | 5.24 10 ⁻³ | 2.0410 ⁻² | 0.064 | 0.072 | 1.05 10 ⁻² | 4.05 10 ⁻² |
| 3.09 | 0.832 | 0.847 | 6.27 10 ⁻³ | 2.4410 ⁻² | 0.076 | 0.086 | 1.26 10 ⁻² | 4.86 10 ⁻² |
| 3.65 | 0.797 | 0.815 | 7.41 10 ⁻³ | 2.8810 ⁻² | 0.090 | 0.101 | 1.49 10 ⁻² | 5.74 10 ⁻² |
| 4.00 | 0.775 | 0.794 | 8.12 10 ⁻³ | 3.1610 ⁻² | 0.099 | 0.111 | 1.63 10 ⁻² | 6.29 10 ⁻² |
| 4.39 | 0.749 | 0.769 | 8.92 10 ⁻³ | 3.4710 ⁻² | 0.108 | 0.122 | 1.79 10 ⁻² | 6.90 10 ⁻² |
| 4.87 | 0.715 | 0.738 | 8.89 10 ⁻³ | 3.8410 ⁻² | 0.120 | 0.135 | 1.99 10 ⁻² | 7.65 10 ⁻² |
| 5.16 | 0.693 | 0.717 | 1.05 10 ⁻² | 4.0710 ⁻² | 0.127 | 0.143 | 2.10 10 ⁻² | 8.11 10 ⁻² |
| 5.68 | 0.652 | 0.678 | 1.15 10 ⁻² | 4.4810 ⁻² | 0.140 | 0.158 | 2.32 10 ⁻² | 8.92 10 ⁻² |
| 6.01 | 0.624 | 0.650 | 1.22 10 ⁻² | 4.7410 ⁻² | 0.148 | 0.167 | 2.45 10 ⁻² | 9.44 10 ⁻² |
| 6.31 | 0.596 | 0.623 | 1.28 10 ⁻² | 4.9810 ⁻² | 0.156 | 0.175 | 2.57 10 ⁻² | 9.91 10 ⁻² |
| 6.66 | 0.560 | 0.588 | 1.35 10 ⁻² | 5.2610 ⁻² | 0.164 | 0.185 | 2.71 10 ⁻² | 0.105 |
| 6.89 | 0.534 | 0.562 | 1.40 10 ⁻² | 5.4410 ⁻² | 0.170 | 0.191 | 2.81 10 ⁻² | 0.108 |
| 7.01 | 0.519 | 0.547 | 1.42 10 ⁻² | 5.5310 ⁻² | 0.173 | 0.194 | 2.86 10 ⁻² | 0.110 |
| 7.17 | 0.497 | 0.526 | 1.46 10 ⁻² | 5.6610 ⁻² | 0.177 | 0.199 | 2.92 10 ⁻² | 0.113 |

| P(MPa) | Z ₁ PR | Z ₁ SRK | Z ₁ PT | Z ₁ EE3 | Z ₂ PR | Z ₂ SRK | Z ₂ PT | Z ₂ EE3 |
|--------|-------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.91 | 0.956 | 0.960 | 1.82 10 ⁻³ | 0.756 | 0.022 | 0.025 | 3.65 10 ⁻³ | 1.41 10 ⁻² |
| 1.84 | 0.909 | 0.918 | 3.67 10 ⁻³ | 1.4310 ⁻² | 0.045 | 0.051 | 7.3810 ⁻³ | 2.8510 ⁻² |
| 2.31 | 0.884 | 0.895 | 4.62 10 ⁻³ | 1.8010 ⁻² | 0.057 | 0.064 | 9.2710 ⁻³ | 3.5810 ⁻² |
| 2.92 | 0.851 | 0.865 | 5.84 10 ⁻³ | 2.2710 ⁻² | 0.071 | 0.080 | 1.1710 ⁻² | 4.5210 ⁻² |
| 3.34 | 0.827 | 0.843 | 6.68 10 ⁻³ | 2.8810 ⁻² | 0.082 | 0.092 | 1.3410 ⁻² | 5.7010 ⁻² |
| 3.93 | 0.793 | 0.812 | 7.90 10 ⁻³ | 3.0610 ⁻² | 0.096 | 0.108 | 1.5810 ⁻² | 6.0810 ⁻² |
| 4.50 | 0.758 | 0.779 | 8.99 10 ⁻³ | 3.5010 ⁻² | 0.110 | 0.124 | 1.8110 ⁻² | 6.9710 ⁻² |
| 4.97 | 0.728 | 0.751 | 9.93 10 ⁻³ | 3.8610 ⁻² | 0.121 | 0.136 | 1.9910 ⁻² | 7.6910 ⁻² |
| 5.49 | 0.693 | 0.717 | 1.10 10 ⁻² | 4.2710 ⁻² | 0.134 | 0.151 | 2.2010 ⁻² | 8.5010 ⁻² |
| 5.90 | 0.663 | 0.689 | 1.18 10 ⁻² | 4.5910 ⁻² | 0.144 | 0.162 | 2.3710 ⁻² | 9.1310 ⁻² |
| 6.31 | 0.632 | 0.659 | 1.26 10 ⁻² | 4.9110 ⁻² | 0.154 | 0.173 | 2.5310 ⁻² | 9.7710 ⁻² |
| 6.65 | 0.604 | 0.631 | 1.33 10 ⁻² | 5.1710 ⁻² | 0.62 | 0.182 | 2.6710 ⁻² | 0.103 |
| 7.02 | 0.571 | 0.599 | 1.40 10 ⁻² | 5.4610 ⁻² | 0.171 | 0.192 | 2.8210 ⁻² | 0.109 |
| 7.08 | 0.565 | 0.594 | 1.42 10 ⁻² | 5.5110 ⁻² | 0.173 | 0.194 | 2.0010 ⁻² | 0.110 |
| 7.31 | 0.543 | 0.571 | 1.46 10 ⁻² | 5.6810 ⁻² | 0.178 | 0.200 | 2.9310 ⁻² | 0.113 |
| 7.60 | 0.512 | 0.540 | 1.52 10 ⁻² | 5.9110 ⁻² | 0.185 | 0.208 | 3.0510 ⁻² | 0.118 |
| 7.73 | 0.497 | 0.526 | 1.55 10 ⁻² | 6.0110 ⁻² | 0.188 | 0.212 | 3.1010 ⁻² | 0.120 |
| 7.92 | 0.474 | 0.502 | 1.58 10 ⁻² | 6.1610 ⁻² | 0.193 | 0.217 | 3.1810 ⁻² | 0.123 |

| P(MPa) | fu ₁ PR | fu ₁ SRK | fu ₁ EE3 | fu ₂ PR 10 ² | fu ₂ SRK10 ² | fu ₂ EE3 |
|--------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 3.75 | 3.05 | 3.11 | 555.00 | 1.19 | 1.060 | 349.50 |
| 4.19 | 3.32 | 3.39 | 540.52 | 1.20 | 1.070 | 346.13 |
| 5.09 | 3.82 | 3.92 | 531.89 | 1.23 | 1.100 | 344.76 |
| 5.40 | 3.98 | 4.08 | 528.95 | 1.24 | 1.110 | 344.28 |
| 6.22 | 4.34 | 4.47 | 521.24 | 1.26 | 1.130 | 343.03 |
| 6.51 | 4.45 | 4.59 | 518.53 | 1.28 | 1.140 | 342.50 |
| 6.63 | 4.49 | 4.63 | 517.42 | 1.28 | 1.148 | 342.41 |
| 6.77 | 4.54 | 4.69 | 516.14 | 1.29 | 1.152 | 342.20 |
| 6.87 | 4.57 | 4.72 | 515.21 | 1.29 | 1.155 | 342.05 |
| 6.95 | 4.60 | 4.75 | 514.47 | 1.29 | 1.155 | 341.92 |
| 7.13 | 4.65 | 4.81 | 512.82 | 1.30 | 1.158 | 341.66 |
| 7.22 | 4.68 | 4.84 | 511.99 | 1.30 | 1.164 | 342.25 |

| Tableau AI.1.5: Fugacité du CO ₂ (1) et de C ₂ H ₅ OH(2) à 308.11 K | | | | | | |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| P(MPa) | fu ₁ PR | fu ₁ SRK | fu ₁ EE3 | fu ₂ PR10 ² | fu ₂ SRK10 ² | fu ₂ EE3 |
| 1.57 | 1.450 | 1.461 | 561.92 | 1.40 | 1.24 | 349.80 |
| 2.09 | 1.878 | 1.898 | 560.69 | 1.42 | 1.26 | 349.08 |
| 2.58 | 2.259 | 2.288 | 555.98 | 1.44 | 1.28 | 348.39 |
| 3.09 | 2.632 | 2.679 | 551.17 | 1.45 | 1.30 | 347.67 |
| 3.65 | 3.015 | 3.069 | 545.79 | 1.48 | 1.32 | 346.89 |
| 4.00 | 3.240 | 3.304 | 542.50 | 1.49 | 1.33 | 346.39 |
| 4.39 | 3.479 | 3.554 | 538.86 | 1.50 | 1.35 | 345.84 |
| 4.87 | 3.754 | 3.840 | 534.41 | 1.52 | 1.36 | 345.18 |
| 5.16 | 3.910 | 4.008 | 531.73 | 1.53 | 1.37 | 344.77 |
| 5.68 | 4.172 | 4.286 | 526.97 | 1.55 | 1.39 | 344.05 |
| 6.01 | 4.325 | 4.450 | 523.97 | 1.56 | 1.41 | 343.59 |
| 6.31 | 4.456 | 4.590 | 521.26 | 1.57 | 1.41 | 343.17 |
| 6.66 | 4.598 | 4.743 | 518.11 | 1.59 | 1.43 | 342.68 |
| 6.89 | 4.685 | 4.836 | 516.05 | 1.60 | 1.44 | 342.36 |
| 7.01 | 4.728 | 4.883 | 514.99 | 1.60 | 1.45 | 342.19 |
| 7.17 | 4.783 | 4.943 | 513.56 | 1.61 | 1.45 | 341.97 |

| Tableau AI.1.6: Fugacité du CO ₂ (1) et de C ₂ H ₅ OH(2) à 313.14 K | | | | | | |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| P(MPa) | fu ₁ PR | fu ₁ SRK | fu ₁ EE3 | fu ₂ PR 10 ² | fu ₂ SRK10 ² | fu ₂ EE3 |
| 0.91 | 0.871 | 0.875 | 0.951 | 1.81 | 1.61 | 350.19 |
| 1.84 | 1.683 | 1.699 | 562.32 | 1.84 | 1.65 | 349.01 |
| 2.31 | 2.064 | 2.088 | 558.00 | 1.86 | 1.68 | 348.44 |
| 2.92 | 2.530 | 2.567 | 552.37 | 1.89 | 1.70 | 347.68 |
| 3.34 | 2.833 | 2.879 | 545.79 | 1.91 | 1.72 | 347.15 |
| 3.93 | 3.232 | 3.294 | 543.24 | 1.94 | 1.75 | 346.42 |
| 4.50 | 3.655 | 3.669 | 538.12 | 1.96 | 1.78 | 345.71 |
| 4.97 | 3.867 | 3.959 | 533.97 | 1.99 | 1.80 | 345.13 |
| 5.49 | 4.151 | 4.259 | 529.39 | 2.01 | 1.83 | 344.48 |
| 5.90 | 4.359 | 4.481 | 525.80 | 2.03 | 1.85 | 343.97 |
| 6.31 | 4.553 | 4.688 | 522.25 | 2.05 | 1.87 | 343.46 |
| 6.65 | 4.704 | 4.850 | 519.31 | 2.08 | 1.89 | 343.04 |
| 7.02 | 4.856 | 5.014 | 516.15 | 2.09 | 1.91 | 342.58 |
| 7.08 | 4.880 | 5.039 | 515.63 | 2.09 | 1.91 | 342.51 |
| 7.31 | 4.968 | 5.134 | 513.68 | 2.11 | 1.92 | 342.23 |
| 7.60 | 5.072 | 5.247 | 511.21 | 2.12 | 1.94 | 341.87 |
| 7.73 | 5.115 | 5.294 | 510.10 | 2.13 | 1.94 | 341.71 |
| 7.92 | 5.303 | 5.361 | 508.50 | 2.14 | 1.95 | 341.48 |

**ANNEXE A1.2: COEFFICIENTS DE COMPRESSIBILITE ET FUGACITES
DU MELANGE (CO₂-C₂H₅OH)**

| Tableau A1.2.1: Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation SRK à 304.2K avec Kij [19] | | | | | | | |
|--|----|----------------|--------------------|----------------------|----------------|--------------------|----------------------|
| P(MPa) | RM | Z _l | f _u (1) | f _u (2) | Z _v | f _u (1) | f _u (2) |
| 3.75 | C | 0.095 | 5.54 | 5.2110 ⁻³ | 0.784 | 3.10 | 6.9410 ⁻³ |
| | P | 0.095 | 2.25 | 8.7910 ⁻³ | 0.791 | 3.09 | 6.9710 ⁻³ |
| | M | 0.095 | 3.03 | 7.7110 ⁻³ | 0.748 | 3.09 | 8.9810 ⁻³ |
| | VL | 0.868 | 0.86 | 2.441 | 1.038 | 3.90 | 7.3310 ⁻³ |
| 4.19 | C | 0.104 | 6.04 | 4.6810 ⁻³ | 0.765 | 3.38 | 4.3610 ⁻³ |
| | P | 0.104 | 2.30 | 8.6910 ⁻³ | 0.764 | 3.38 | 4.3710 ⁻³ |
| | M | 0.104 | 3.47 | 7.0610 ⁻³ | 0.765 | 3.38 | 5.8710 ⁻³ |
| | VL | 0.939 | 1.27 | 2.33 | 1.045 | 4.39 | 4.8210 ⁻³ |
| 5.09 | C | 0.122 | 6.90 | 3.5110 ⁻³ | 0.694 | 3.90 | 4.3610 ⁻³ |
| | P | 0.122 | 2.42 | 8.1710 ⁻³ | 0.691 | 3.90 | 4.3710 ⁻³ |
| | M | 0.122 | 4.33 | 5.4210 ⁻³ | 0.694 | 3.90 | 6.4710 ⁻³ |
| | VL | 0.984 | 4.43 | 1.38 | 1.053 | 5.38 | 5.7210 ⁻³ |
| 5.40 | C | 0.127 | 7.12 | 3.1010 ⁻³ | 0.640 | 4.06 | 4.6810 ⁻³ |
| | P | 0.127 | 2.48 | 7.8910 ⁻³ | 0.661 | 4.05 | 4.6910 ⁻³ |
| | M | 0.127 | 4.58 | 4.8310 ⁻³ | 0.665 | 4.05 | 7.2310 ⁻³ |
| | VL | 0.957 | 12.06 | 7.3710 ⁻³ | 1.055 | 5.72 | 6.7110 ⁻³ |
| 6.22 | C | 0.139 | 7.23 | 1.7510 ⁻³ | 0.580 | 4.46 | 3.1710 ⁻³ |
| | P | 0.137 | 2.97 | 5.7610 ⁻³ | 0.572 | 4.44 | 3.0710 ⁻³ |
| | M | 0.139 | 5.02 | 3.0010 ⁻³ | 0.580 | 4.44 | 5.5710 ⁻³ |
| | VL | 0.133 | | 0.187 | 1.064 | 6.66 | 6.2610 ⁻³ |
| 6.51 | C | 0.143 | 6.28 | 8.9410 ⁻⁴ | 0.539 | 4.58 | 2.5510 ⁻³ |
| | P | 0.138 | 3.83 | 2.4810 ⁻³ | 0.529 | 4.56 | 2.4910 ⁻³ |
| | M | 0.143 | 4.76 | 2.2110 ⁻³ | 0.539 | 4.56 | 4.8010 ⁻³ |
| | VL | 0.534 | 6.87 | 0.107 | 1.067 | 6.99 | 6.0810 ⁻³ |
| 6.63 | C | 0.150 | 5.67 | 6.5210 ⁻⁴ | 0.513 | 4.63 | 2.5910 ⁻³ |
| | P | 0.143 | 4.29 | 1.2810 ⁻³ | 0.498 | 4.61 | 2.4710 ⁻³ |
| | M | 0.150 | 4.64 | 2.1610 ⁻³ | 0.513 | 4.60 | 5.0610 ⁻³ |
| | VL | 0.814 | 6.37 | 0.119 | 1.060 | 7.12 | 7.0010 ⁻³ |
| 6.77 | C | 0.164 | 5.22 | 5.0810 ⁻⁴ | 0.483 | 4.68 | 2.1710 ⁻³ |
| | P | 0.155 | 4.57 | 1.3710 ⁻³ | 0.462 | 4.66 | 1.9610 ⁻³ |
| | M | 0.164 | 4.63 | 2.1310 ⁻³ | 0.483 | 4.66 | 4.4610 ⁻³ |
| | VL | 0.942 | 6.82 | 7.1010 ⁻² | 1.068 | 7.29 | 6.9010 ⁻³ |
| 6.87 | C | 0.179 | 5.01 | 4.2910 ⁻⁴ | 0.455 | 4.72 | 1.8210 ⁻³ |
| | P | 0.169 | 4.68 | 4.5510 ⁻³ | 0.416 | 4.70 | 1.4610 ⁻³ |
| | M | 0.179 | 4.67 | 1.9610 ⁻³ | 0.455 | 4.69 | 3.9410 ⁻³ |
| | VL | 1.001 | 7.14 | 1.071 | 1.069 | 7.40 | 6.8310 ⁻³ |
| 6.95 | C | 0.191 | 4.94 | 3.8110 ⁻⁴ | 0.439 | 4.75 | 1.3810 ⁻³ |
| | P | 0.180 | 4.73 | 3.6810 ⁻³ | 0.237 | 4.77 | 1.9510 ⁻³ |
| | M | 0.191 | 4.71 | 1.7710 ⁻³ | 0.439 | 4.72 | 3.1210 ⁻³ |
| | VL | 1.027 | 7.32 | 2.9010 ⁻² | 1.072 | 7.50 | 5.8010 ⁻³ |
| 7.13 | C | 0.224 | 4.86 | 2.5110 ⁻⁴ | 0.260 | 4.83 | 1.6510 ⁻⁴ |
| | P | 0.213 | 4.80 | 2.2010 ⁻⁴ | 0.246 | 4.81 | 1.3710 ⁻⁴ |
| | M | 0.224 | 4.78 | 1.1010 ⁻³ | 0.260 | 4.81 | 6.2710 ⁻⁴ |
| | VL | 1.064 | 7.67 | 1.0410 ⁻² | 1.077 | 7.73 | 3.7910 ⁻³ |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 7.22 | C | 0.252 | 4.85 | 1.4110^{-4} | 0.274 | 4.84 | 9.6510^{-5} |
| | P | 0.243 | 4.82 | 1.2410^{-4} | 0.263 | 4.83 | 8.3510^{-4} |
| | M | 0.252 | 4.82 | 5.6410^{-4} | 0.274 | 4.83 | 3.5310^{-4} |
| | VL | 1.078 | 7.83 | 3.7610^{-3} | 1.082 | 7.85 | 1.8810^{-3} |

**Tableau A1.2.2: Coefficients de compressibilité et fugacités du système
CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation PR à 304.2K avec Kij [19]**

| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u_v} (1) | f _{u_v} (2) |
|--------|----|----------------|---------------------|---------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 3.75 | C | 0.083 | 1.16 | 7.8410^{-3} | 0.773 | 3.04 | 7.0410^{-4} |
| | P | 0.084 | 1.02 | 8.4610^{-3} | 0.773 | 3.04 | 7.0510^{-4} |
| | M | 0.083 | 1.540 | 9.0210^{-3} | 0.773 | 3.03 | 8.7110^{-4} |
| | VL | 0.833 | 0.108 | 64.43 | 1.034 | 3.88 | 7.4110^{-2} |
| 4.19 | C | 0.092 | 1.35 | 7.3710^{-3} | 0.743 | 3.31 | 4.4310^{-3} |
| | P | 0.092 | 1.19 | 2.7810^{-3} | 0.744 | 3.31 | 4.4410^{-3} |
| | M | 0.092 | 1.67 | 8.7410^{-3} | 0.744 | 3.31 | 5.8610^{-3} |
| | VL | 0.782 | 0.644 | 3.06 | 1.040 | 4.36 | 4.8710^{-3} |
| 5.09 | C | 0.107 | 1.91 | 6.0510^{-3} | 0.670 | 3.80 | 4.5110^{-3} |
| | P | 0.107 | 1.65 | 6.7210^{-3} | 0.614 | 3.80 | 4.4910^{-3} |
| | M | 0.107 | 2.03 | 7.8710^{-3} | 0.670 | 3.80 | 6.2510^{-3} |
| | VL | 0.640 | 1.05 | 3.00 | 1.047 | 5.34 | 5.8310^{-3} |
| 5.40 | C | 0.111 | 2.18 | 5.4510^{-3} | 0.639 | 3.95 | 4.8710^{-3} |
| | P | 0.111 | 1.85 | 6.2010^{-3} | 0.637 | 3.95 | 4.8310^{-3} |
| | M | 0.111 | 2.18 | 7.4310^{-3} | 0.639 | 3.95 | 6.9610^{-3} |
| | VL | 0.578 | 1.27 | 2.82 | 1.050 | 5.68 | 6.8910^{-3} |
| 6.22 | C | 0.120 | 3.23 | 3.2510^{-3} | 0.548 | 4.32 | 3.3110^{-3} |
| | P | 0.120 | 2.83 | 3.8810^{-3} | 0.546 | 4.31 | 3.3010^{-3} |
| | M | 0.120 | 2.72 | 5.8410^{-3} | 0.548 | 4.30 | 5.3010^{-3} |
| | VL | 0.443 | 3.11 | 1.21 | 1.056 | 6.61 | 6.4210^{-3} |
| 6.51 | C | 0.122 | 4.14 | 1.5210^{-3} | 0.504 | 4.42 | 2.6710^{-3} |
| | P | 0.121 | 3.87 | 1.7810^{-3} | 0.503 | 4.43 | 2.6610^{-3} |
| | M | 0.122 | 3.36 | 4.1510^{-3} | 0.504 | 4.41 | 4.5210^{-3} |
| | VL | 0.709 | 5.25 | 0.349 | 1.059 | 6.94 | 6.2510^{-3} |
| 6.63 | C | 0.127 | 4.44 | 9.8810^{-4} | 0.475 | 4.47 | 2.6810^{-3} |
| | P | 0.126 | 4.26 | 1.2010^{-3} | 0.473 | 4.47 | 2.6710^{-3} |
| | M | 0.127 | 3.78 | 3.3510^{-3} | 0.475 | 4.45 | 4.7210^{-3} |
| | VL | 0.844 | 6.08 | 0.178 | 1.058 | 7.06 | 7.2210^{-3} |
| 6.77 | C | 0.139 | 4.56 | 6.8310^{-4} | 0.441 | 4.52 | 2.2110^{-3} |
| | P | 0.138 | 4.48 | 7.4410^{-4} | 0.438 | 4.52 | 2.1810^{-3} |
| | M | 0.139 | 4.13 | 2.6410^{-3} | 0.441 | 4.50 | 4.0910^{-3} |
| | VL | 0.944 | 6.71 | 8.5610^{-3} | 1.060 | 7.23 | 7.1410^{-3} |
| 6.87 | C | 0.152 | 4.61 | 5.2410^{-4} | 0.404 | 4.56 | 1.7610^{-3} |
| | P | 0.151 | 4.56 | 5.3710^{-4} | 0.397 | 4.55 | 1.7010^{-3} |
| | M | 0.152 | 4.34 | 2.0810^{-3} | 0.404 | 4.53 | 3.4510^{-3} |
| | VL | 0.997 | 7.06 | 4.6810^{-2} | 1.061 | 7.34 | 7.0710^{-3} |
| 6.95 | C | 0.163 | 4.62 | 4.5310^{-4} | 0.381 | 4.58 | 1.2810^{-3} |
| | P | 0.162 | 4.59 | 4.5610^{-3} | 0.366 | 4.59 | 1.1710^{-3} |
| | M | 0.163 | 4.44 | 1.7710^{-3} | 0.381 | 4.57 | 2.6310^{-3} |
| | VL | 1.021 | 7.25 | 3.1610^{-2} | 1.063 | 7.44 | 5.9910^{-3} |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 7.13 | C | 0.194 | 4.66 | 2.8710^{-4} | 0.227 | 4.67 | 1.7910^{-4} |
| | P | 0.193 | 4.65 | 2.8510^{-4} | 0.225 | 4.66 | 1.7510^{-4} |
| | M | 0.194 | 4.60 | 1.0210^{-3} | 0.227 | 4.64 | 5.5910^{-4} |
| | VL | 1.056 | 7.61 | 1.0910^{-2} | 1.069 | 7.66 | 3.9110^{-3} |
| 7.22 | C | 0.222 | 4.68 | 1.6010^{-4} | 0.242 | 4.68 | 1.0710^{-4} |
| | P | 0.221 | 4.68 | 1.5910^{-4} | 0.241 | 4.68 | 1.0510^{-4} |
| | M | 0.222 | 4.66 | 5.1610^{-4} | 0.242 | 4.67 | 3.1910^{-4} |
| | VL | 1.069 | 7.77 | 3.8710^{-3} | 1.073 | 7.78 | 1.9310^{-3} |

**Tableau AI.2.3: Coefficients de compressibilité et fugacités du système
CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation PR à 304.2K avec Kij [20]**

| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u,v} (1) | f _{u,v} (2) |
|--------|----|----------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------------|----------------------|
| 3.75 | C | 0.084 | 2.82 | 9.0510^{-3} | 0.775 | 3.03 | 9.6010^{-3} |
| | P | 0.084 | 2.79 | 9.0910^{-3} | 0.775 | 3.04 | 9.6010^{-3} |
| | M | 0.084 | 2.29 | 8.6810^{-3} | 0.775 | 3.04 | 8.7310^{-3} |
| | VL | 0.882 | 6.00 | 2.72 | 1.035 | 3.88 | 9.3210^{-3} |
| 4.19 | C | 0.093 | 3.09 | 8.8210^{-3} | 0.746 | 3.31 | 6.3510^{-3} |
| | P | 0.093 | 3.07 | 8.8710^{-3} | 0.746 | 3.31 | 6.3510^{-3} |
| | M | 0.093 | 2.62 | 8.3310^{-3} | 0.746 | 3.31 | 5.6910^{-3} |
| | VL | 0.845 | | | | | |
| 5.09 | C | 0.109 | 3.62 | 8.2010^{-3} | 0.672 | 3.81 | 7.2210^{-3} |
| | P | 0.109 | 3.58 | 8.6210^{-3} | 0.672 | 3.80 | 7.2210^{-3} |
| | M | 0.109 | 3.36 | 7.3810^{-3} | 0.672 | 3.80 | 6.2510^{-3} |
| | VL | 0.756 | 1.27 | 2.64 | 1.049 | 5.35 | 7.9110^{-3} |
| 5.40 | C | 0.114 | 3.79 | 8.0010^{-3} | 0.642 | 3.95 | 8.1910^{-3} |
| | P | 0.114 | 3.75 | 8.0710^{-3} | 0.642 | 3.95 | 8.1910^{-3} |
| | M | 0.144 | 3.64 | 7.0310^{-3} | 0.642 | 3.95 | 6.9910^{-3} |
| | VL | 0.724 | 1.55 | 2.44 | 1.051 | 5.69 | 9.4710^{-3} |
| 6.22 | C | 0.125 | 4.22 | 7.3910^{-3} | 0.557 | 4.32 | 6.6410^{-3} |
| | P | 0.125 | 4.19 | 7.4610^{-3} | 0.557 | 4.31 | 6.6410^{-3} |
| | M | 0.125 | 4.49 | 5.6710^{-3} | 0.577 | 4.32 | 6.5010^{-3} |
| | VL | 0.675 | 3.24 | 1.27 | 1.059 | 6.61 | 9.2810^{-3} |
| 6.51 | C | 0.130 | 4.35 | 6.9110^{-3} | 0.516 | 4.43 | 5.8810^{-3} |
| | P | 0.130 | 4.33 | 6.9710^{-3} | 0.515 | 4.42 | 5.8810^{-3} |
| | M | 0.130 | 4.74 | 4.4310^{-3} | 0.516 | 4.43 | 4.6810^{-3} |
| | VL | 0.806 | 5.24 | 4.5710^{-3} | 1.061 | 6.94 | 9.5710^{-3} |
| 6.63 | C | 0.138 | 4.40 | 6.5210^{-3} | 0.492 | 4.46 | 6.3510^{-3} |
| | P | 0.138 | 4.39 | 6.5610^{-3} | 0.492 | 4.46 | 6.3510^{-3} |
| | M | 0.138 | 4.71 | 3.8510^{-3} | 0.492 | 4.47 | 4.4810^{-3} |
| | VL | 0.897 | 6.08 | 0.244 | 1.061 | 7.07 | 1.0710^{-3} |
| 6.77 | C | 0.152 | 4.47 | 5.6710^{-3} | 0.464 | 4.51 | 5.7710^{-3} |
| | P | 0.152 | 4.47 | 5.6810^{-3} | 0.464 | 4.51 | 5.7710^{-3} |
| | M | 0.139 | 4.13 | 2.6310^{-3} | 0.441 | 4.50 | 4.0910^{-3} |
| | VL | 0.973 | 6.71 | 0.122 | 1.062 | 7.22 | 1.0610^{-2} |
| 6.87 | C | 0.167 | 4.53 | 4.6310^{-3} | 0.44 | 4.55 | 5.2710^{-3} |
| | P | 0.167 | 4.64 | 4.6310^{-3} | 0.44 | 4.55 | 5.2710^{-3} |
| | M | 0.167 | 4.64 | 2.6110^{-3} | 0.44 | 4.56 | 4.0010^{-3} |
| | VL | 1.014 | 7.06 | 6.8410^{-2} | 1.063 | 7.34 | 1.0510^{-2} |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 6.95 | C | 0.178 | 4.57 | 3.8910^{-3} | 0.424 | 4.58 | 4.2610^{-3} |
| | P | 0.178 | 4.57 | 3.8910^{-3} | 0.424 | 4.58 | 4.2510^{-3} |
| | M | 0.178 | 4.65 | 2.2110^{-3} | 0.424 | 4.58 | 3.1910^{-3} |
| | VL | 1.032 | 7.25 | 4.6610^{-2} | 1.066 | 7.44 | 9.0010^{-3} |
| 7.13 | C | 0.209 | 4.64 | 2.0910^{-3} | 0.364 | 4.64 | 2.1810^{-3} |
| | P | 0.209 | 4.64 | 2.0910^{-3} | 0.363 | 4.64 | 2.1810^{-3} |
| | M | 0.209 | 4.67 | 1.2310^{-3} | 0.364 | 4.65 | 1.5610^{-3} |
| | VL | 1.060 | 7.61 | 1.6510^{-3} | 1.070 | 7.66 | 5.9310^{-3} |
| 7.22 | C | 0.236 | 4.68 | 9.7610^{-4} | 0.259 | 4.68 | 5.9210^{-4} |
| | P | 0.236 | 4.68 | 9.7610^{-4} | 0.259 | 4.68 | 5.9210^{-4} |
| | M | 0.236 | 4.68 | 5.9610^{-4} | 0.259 | 4.68 | 3.7410^{-4} |
| | VL | 1.071 | 7.77 | 5.9010^{-3} | 1.074 | 7.78 | 2.9410^{-3} |

**Tableau AI.2.4: Coefficients de compressibilité et fugacités du système
CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation SRK à 304.2K avec Kij [20]**

| P(MPa) | RM | Z _l | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u_v} (1) | f _{u_v} (2) |
|--------|----|----------------|---------------------|---------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 3.75 | C | 0.095 | 2.93 | 8.1110^{-3} | 0.794 | 3.09 | 9.8810^{-3} |
| | P | 0.095 | 2.91 | 8.1510^{-3} | 0.974 | 3.09 | 9.8810^{-3} |
| | M | 0.095 | 2.40 | 7.7910^{-3} | 0.794 | 3.09 | 9.0210^{-3} |
| | VL | 0.889 | 6.09 | 2.75 | 1.040 | 3.90 | 9.6410^{-3} |
| 4.19 | C | 0.105 | 3.21 | 7.9210^{-3} | 0.766 | 3.38 | 6.5510^{-3} |
| | P | 0.105 | 3.19 | 7.9610^{-3} | 0.766 | 3.38 | 6.5510^{-3} |
| | M | 0.105 | 2.74 | 7.5010^{-3} | 0.766 | 3.38 | 5.9010^{-3} |
| | VL | 0.852 | 0.774 | 2.84 | 1.046 | 4.39 | 6.5310^{-3} |
| 5.09 | C | 0.123 | 3.76 | 7.4110^{-3} | 0.696 | 3.90 | 7.4910^{-3} |
| | P | 0.123 | 3.72 | 7.4610^{-3} | 0.696 | 3.90 | 7.4910^{-3} |
| | M | 0.123 | 3.50 | 6.6910^{-3} | 0.696 | 3.90 | 6.5210^{-3} |
| | VL | 0.760 | 1.29 | 2.67 | 1.055 | 5.38 | 8.2410^{-3} |
| 5.40 | C | 0.129 | 3.93 | 7.2510^{-3} | 0.667 | 4.05 | 8.5010^{-3} |
| | P | 0.129 | 3.90 | 7.3010^{-3} | 0.667 | 4.05 | 8.5010^{-3} |
| | M | 0.129 | 3.78 | 6.4010^{-3} | 0.667 | 4.05 | 7.3010^{-3} |
| | VL | 0.723 | 1.56 | 2.48 | 1.057 | 5.72 | 9.8610^{-3} |
| 6.22 | C | 0.141 | 4.34 | 6.7810^{-3} | 0.583 | 4.44 | 6.9110^{-3} |
| | P | 0.141 | 4.34 | 6.8410^{-3} | 0.583 | 4.44 | 6.9110^{-3} |
| | M | 0.141 | 4.63 | 5.2510^{-3} | 0.583 | 4.44 | 5.6710^{-3} |
| | VL | 0.672 | 3.29 | 1.28 | 1.066 | 6.66 | 9.6910^{-3} |
| 6.51 | C | 0.147 | 4.49 | 6.4710^{-3} | 0.543 | 4.56 | 6.1210^{-3} |
| | P | 0.147 | 4.47 | 6.5210^{-3} | 0.543 | 4.56 | 6.1310^{-3} |
| | M | 0.147 | 4.87 | 4.2110^{-3} | 0.543 | 4.56 | 4.9110^{-3} |
| | VL | 0.811 | 5.29 | 0.466 | 1.069 | 6.99 | 9.5910^{-3} |
| 6.63 | C | 0.155 | 4.53 | 6.2010^{-3} | 0.520 | 4.61 | 6.6010^{-3} |
| | P | 0.155 | 4.52 | 6.2410^{-3} | 0.520 | 4.60 | 6.6010^{-3} |
| | M | 0.155 | 4.83 | 3.7310^{-3} | 0.520 | 4.60 | 5.2310^{-3} |
| | VL | 0.905 | 6.13 | 0.252 | 1.069 | 7.12 | 1.1110^{-2} |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 6.77 | C | 0.171 | 4.60 | 5.4810^{-3} | 0.492 | 4.66 | 5.9910^{-3} |
| | P | 0.170 | 4.60 | 5.5010^{-3} | 0.492 | 4.66 | 5.9910^{-3} |
| | M | 0.170 | 4.60 | 3.1610^{-3} | 0.492 | 4.66 | 4.6710^{-3} |
| | VL | 0.981 | 6.77 | 0.127 | 7.28 | 7.28 | 1.1110^{-2} |
| 6.87 | C | 0.187 | 4.67 | 4.5310^{-3} | 0.468 | 4.69 | 5.4710^{-3} |
| | P | 0.186 | 4.66 | 4.5310^{-3} | 0.468 | 4.69 | 5.4710^{-3} |
| | M | 0.186 | 4.78 | 2.6010^{-3} | 0.468 | 4.70 | 4.1910^{-3} |
| | VL | 1.022 | 7.12 | 7.1310^{-2} | 1.072 | 7.40 | 1.1010^{-2} |
| 6.95 | C | 0.199 | 4.71 | 3.8310^{-3} | 0.452 | 4.73 | 4.4110^{-3} |
| | P | 0.199 | 4.71 | 3.8310^{-3} | 0.452 | 4.73 | 4.4110^{-3} |
| | M | 0.199 | 4.78 | 2.2210^{-3} | 0.452 | 4.73 | 3.3410^{-3} |
| | VL | 1.041 | 7.32 | 4.8710^{-2} | 1.074 | 7.50 | 9.4210^{-3} |
| 7.13 | C | 0.131 | 4.79 | 2.0910^{-3} | 0.391 | 4.79 | 2.2610^{-3} |
| | P | 0.131 | 4.79 | 2.0910^{-3} | 0.391 | 4.79 | 2.2510^{-3} |
| | M | 0.131 | 4.81 | 1.2510^{-3} | 0.391 | 4.79 | 1.6310^{-3} |
| | VL | 1.069 | 7.67 | 1.7210^{-2} | 1.079 | 7.73 | 6.2110^{-3} |
| 7.22 | C | 0.259 | 4.83 | 9.8410^{-4} | 0.248 | 4.83 | 6.0110^{-4} |
| | P | 0.259 | 4.83 | 9.8410^{-4} | 0.248 | 4.83 | 6.0110^{-4} |
| | M | 0.259 | 4.83 | 6.1210^{-4} | 0.248 | 4.83 | 3.8710^{-4} |
| | VL | 1.080 | 7.83 | 6.1810^{-3} | 1.083 | 7.85 | 3.0810^{-4} |

| Tableau A1.2.5: Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO ₂ (1)- C ₂ H ₅ OH (2) avec l'équation SRK à 308.11K avec Kij [20] | | | | | | | |
|--|----|----------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{uV} (1) | f _{uV} (2) |
| 1.57 | C | 0.042 | 1.52 | 1.0810^{-2} | 0.921 | 1.44 | 1.8810^{-2} |
| | P | 0.042 | 1.51 | 1.1010^{-2} | 0.922 | 1.44 | 1.8810^{-2} |
| | M | 0.042 | 1.05 | 1.1010^{-2} | 0.921 | 1.44 | 1.8210^{-2} |
| | VL | 0.996 | 0.136 | 1.43 | 1.012 | 1.57 | 1.7910^{-2} |
| 2.09 | C | 0.055 | 2.00 | 1.0810^{-2} | 0.896 | 1.88 | 1.6410^{-2} |
| | P | 0.055 | 2.00 | 1.0810^{-2} | 0.896 | 1.88 | 1.6410^{-2} |
| | M | 0.055 | 1.45 | 1.0710^{-2} | 0.896 | 1.88 | 1.5710^{-2} |
| | VL | 0.978 | 0.233 | 1.8110^{-2} | 1.020 | 2.12 | 1.5510^{-2} |
| 2.58 | C | 0.069 | 2.37 | 1.0510^{-2} | 0.870 | 2.26 | 1.7910^{-2} |
| | P | 0.069 | 2.37 | 1.0510^{-2} | 0.870 | 2.26 | 1.7910^{-2} |
| | M | 0.069 | 1.80 | 1.0510^{-2} | 0.870 | 2.26 | 1.6910^{-2} |
| | VL | 0.957 | 0.336 | 2.14 | 1.020 | 2.63 | 1.6910^{-2} |
| 3.09 | C | 0.079 | 2.648 | 1.0410^{-2} | 0.843 | 2.66 | 1.0610^{-2} |
| | P | 0.079 | 2.648 | 1.0410^{-2} | 0.843 | 2.66 | 1.0610^{-2} |
| | M | 0.079 | 2.070 | 1.0410^{-2} | 0.843 | 2.66 | 9.8810^{-2} |
| | VL | 0.936 | 0.437 | 2.46 | 1.032 | 3.18 | 1.0010^{-2} |
| 3.65 | C | 0.092 | 2.95 | 1.0210^{-2} | 0.810 | 3.04 | 1.4810^{-2} |
| | P | 0.092 | 2.95 | 1.0210^{-2} | 0.810 | 3.04 | 1.4810^{-2} |
| | M | 0.092 | 2.40 | 1.0210^{-2} | 0.810 | 3.04 | 1.4810^{-2} |
| | VL | 0.923 | 2.41 | 9.8710^{-3} | 0.809 | 3.05 | 1.3610^{-2} |
| 4.00 | C | 0.100 | 3.21 | 1.0010^{-2} | 0.788 | 3.28 | 1.1610^{-2} |
| | P | 0.100 | 3.21 | 1.0010^{-2} | 0.788 | 3.28 | 1.1610^{-2} |
| | M | 0.100 | 2.69 | 9.5910^{-3} | 0.788 | 3.28 | 1.0610^{-2} |
| | VL | 0.879 | 0.698 | 2.84 | 1.041 | 4.16 | 1.1410^{-2} |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|-------|---------------|-------|------|---------------|
| 4.39 | C | 0.108 | 3.51 | 9.7710^{-3} | 0.763 | 3.53 | 1.1510^{-2} |
| | P | 0.108 | 3.48 | 9.8310^{-3} | 0.763 | 3.53 | 1.1510^{-2} |
| | M | 0.108 | 3.06 | 9.1910^{-3} | 0.763 | 3.53 | 1.0410^{-2} |
| | VL | 0.843 | 0.884 | 2.85 | 1.045 | 4.59 | 1.1610^{-2} |
| 4.87 | C | 0.118 | 3.81 | 9.5110^{-3} | 0.731 | 3.82 | 9.7110^{-3} |
| | P | 0.118 | 3.77 | 9.5710^{-3} | 0.731 | 3.82 | 9.7110^{-3} |
| | M | 0.118 | 3.47 | 8.7510^{-3} | 0.731 | 3.82 | 8.6010^{-3} |
| | VL | 0.799 | 1.14 | 2.80 | 1.051 | 5.13 | 1.0210^{-2} |
| 5.16 | C | 0.124 | 3.93 | 9.4210^{-3} | 0.706 | 3.98 | 1.2810^{-2} |
| | P | 0.124 | 3.89 | 9.4810^{-3} | 0.706 | 3.98 | 1.2810^{-2} |
| | M | 0.124 | 3.64 | 8.5810^{-3} | 0.706 | 3.98 | 1.1210^{-2} |
| | VL | 0.776 | 1.28 | 2.79 | 1.052 | 5.44 | 1.4010^{-2} |
| 5.68 | C | 0.134 | 4.20 | 9.1510^{-3} | 0.664 | 4.25 | 1.2610^{-3} |
| | P | 0.134 | 4.20 | 9.2210^{-3} | 0.664 | 4.25 | 1.2610^{-3} |
| | M | 0.134 | 4.07 | 8.0610^{-3} | 0.664 | 4.25 | 1.0810^{-2} |
| | VL | 0.726 | 1.70 | 2.53 | 1.057 | 6.02 | 1.4810^{-2} |
| 6.01 | C | 0.139 | 4.43 | 8.8110^{-3} | 0.640 | 4.43 | 7.3810^{-3} |
| | P | 0.139 | 4.39 | 8.8810^{-3} | 0.640 | 4.43 | 7.3810^{-3} |
| | M | 0.139 | 4.49 | 7.4010^{-3} | 0.640 | 4.43 | 6.2210^{-3} |
| | VL | 0.690 | 2.33 | 2.01 | 1.064 | 6.41 | 9.0410^{-3} |
| 6.31 | C | 0.144 | 4.56 | 8.6110^{-3} | 0.609 | 4.56 | 7.8510^{-3} |
| | P | 0.144 | 4.52 | 8.6910^{-3} | 0.609 | 4.56 | 7.8510^{-3} |
| | M | 0.144 | 4.75 | 6.9510^{-3} | 0.609 | 4.56 | 6.5210^{-3} |
| | VL | 0.677 | 2.94 | 1.61 | 1.066 | 6.75 | 1.0310^{-2} |
| 6.66 | C | 0.150 | 4.66 | 8.4710^{-3} | 0.563 | 4.70 | 9.7710^{-3} |
| | P | 0.150 | 4.63 | 8.5510^{-3} | 0.563 | 4.70 | 9.7710^{-3} |
| | M | 0.150 | 4.96 | 6.5110^{-3} | 0.563 | 4.71 | 7.9310^{-3} |
| | VL | 0.680 | 3.71 | 1.23 | 1.067 | 7.14 | 1.4610^{-2} |
| 6.89 | C | 0.156 | 4.67 | 8.5610^{-3} | 0.571 | 4.81 | 1.6110^{-3} |
| | P | 0.156 | 4.67 | 8.6410^{-3} | 0.571 | 4.81 | 1.6110^{-3} |
| | M | 0.156 | 4.95 | 6.6510^{-3} | 0.571 | 4.80 | 1.3010^{-3} |
| | VL | 0.663 | 3.67 | 1.33 | 1.078 | 7.41 | 2.3310^{-3} |
| 7.01 | C | 0.158 | 4.77 | 8.1810^{-3} | 0.543 | 4.88 | 1.1610^{-3} |
| | P | 0.158 | 4.75 | 8.2510^{-3} | 0.543 | 4.88 | 1.1610^{-3} |
| | M | 0.158 | 5.17 | 5.5110^{-3} | 0.543 | 4.88 | 9.2310^{-4} |
| | VL | 0.787 | 5.51 | 0.555 | 1.080 | 7.60 | 1.8110^{-3} |
| 7.17 | C | 0.165 | 4.80 | 8.0610^{-3} | 0.481 | 4.90 | 7.7210^{-3} |
| | P | 0.165 | 4.79 | 8.1210^{-3} | 0.481 | 4.90 | 7.7210^{-3} |
| | M | 0.165 | 5.18 | 5.1710^{-3} | 0.481 | 4.91 | 5.9610^{-3} |
| | VL | 0.95 | 6.23 | 0.376 | 1.071 | 7.73 | 1.5110^{-2} |

| Tableau A1.2.6: Coefficients de compressibilité et fugacités du système CO ₂ (1)- C ₂ H ₅ OH (2) avec l'équation PR à 308.11K avec Kij [20] | | | | | | | |
|---|----|----------------|---------------------|----------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u_v} (1) | f _{u_v} (2) |
| 1.57 | C | 0.037 | 1.46 | 1.2410 ⁻² | 0.914 | 1.43 | 1.8510 ⁻² |
| | P | 0.037 | 1.46 | 1.2410 ⁻² | 0.914 | 1.43 | 1.8510 ⁻² |
| | M | 0.037 | 1.00 | 1.2310 ⁻² | 0.914 | 1.43 | 1.7910 ⁻² |
| | VL | 0.992 | 0.13 | 1.42 | 1.010 | 1.57 | 1.7610 ⁻² |
| 2.09 | C | 0.049 | 1.92 | 1.2010 ⁻² | 0.886 | 1.86 | 1.6110 ⁻² |
| | P | 0.049 | 1.92 | 1.2010 ⁻² | 0.886 | 1.86 | 1.6110 ⁻² |
| | M | 0.049 | 1.38 | 1.1910 ⁻² | 0.886 | 1.86 | 1.5110 ⁻² |
| | VL | 0.972 | 2.30 | 1.80 | 1.016 | 2.11 | 1.5210 ⁻² |
| 2.58 | C | 0.059 | 2.29 | 1.1710 ⁻² | 0.857 | 2.23 | 1.7510 ⁻² |
| | P | 0.059 | 2.27 | 1.1710 ⁻² | 0.857 | 2.23 | 1.7510 ⁻² |
| | M | 0.059 | 1.71 | 1.1510 ⁻² | 0.857 | 2.23 | 1.6510 ⁻² |
| | VL | 0.950 | 3.31 | 2.12 | 1.020 | 2.62 | 1.6510 ⁻² |
| 3.09 | C | 0.070 | 2.55 | 1.1610 ⁻² | 0.828 | 2.62 | 1.0310 ⁻² |
| | P | 0.070 | 2.54 | 1.1610 ⁻² | 0.828 | 2.62 | 1.0310 ⁻² |
| | M | 0.070 | 1.80 | 1.1310 ⁻² | 0.828 | 2.62 | 9.6210 ⁻³ |
| | VL | 0.928 | 0.43 | 2.44 | 1.028 | 3.17 | 9.7310 ⁻² |
| 3.65 | C | 0.082 | 2.85 | 1.1310 ⁻² | 0.791 | 3.99 | 1.4410 ⁻² |
| | P | 0.082 | 2.83 | 1.1310 ⁻² | 0.791 | 3.99 | 1.4410 ⁻² |
| | M | 0.082 | 2.30 | 1.0910 ⁻² | 0.791 | 3.99 | 1.3210 ⁻² |
| | VL | 0.898 | 0.56 | 2.72 | 1.013 | 3.76 | 1.3910 ⁻² |
| 4.00 | C | 0.088 | 3.09 | 1.1110 ⁻² | 0.769 | 3.22 | 1.1310 ⁻² |
| | P | 0.088 | 3.08 | 1.1110 ⁻² | 0.769 | 3.22 | 1.1310 ⁻² |
| | M | 0.088 | 2.58 | 1.0610 ⁻² | 0.769 | 3.22 | 1.0210 ⁻² |
| | VL | 0.871 | 0.69 | 2.81 | 1.036 | 4.14 | 1.1010 ⁻² |
| 4.39 | C | 0.096 | 3.38 | 1.0810 ⁻² | 0.742 | 3.46 | 1.1210 ⁻² |
| | P | 0.096 | 3.35 | 1.0810 ⁻² | 0.742 | 3.46 | 1.1210 ⁻² |
| | M | 0.096 | 2.93 | 1.0110 ⁻² | 0.742 | 3.46 | 1.0010 ⁻² |
| | VL | 0.836 | 0.87 | 2.82 | 1.040 | 4.57 | 1.1210 ⁻² |
| 4.87 | C | 0.105 | 3.67 | 1.0510 ⁻² | 0.708 | 3.73 | 9.3710 ⁻³ |
| | P | 0.105 | 3.63 | 1.0510 ⁻² | 0.708 | 3.73 | 9.3710 ⁻³ |
| | M | 0.105 | 3.33 | 9.0010 ⁻³ | 0.708 | 3.73 | 8.2510 ⁻³ |
| | VL | 0.793 | 1.13 | 2.77 | 1.045 | 5.10 | 9.7610 ⁻³ |
| 5.16 | C | 0.110 | 3.78 | 1.0310 ⁻² | 0.683 | 3.88 | 1.2410 ⁻² |
| | P | 0.110 | 3.78 | 1.0310 ⁻² | 0.683 | 3.88 | 1.2410 ⁻² |
| | M | 0.110 | 3.50 | 9.4010 ⁻² | 0.683 | 3.88 | 1.0810 ⁻² |
| | VL | 0.771 | 1.27 | 2.76 | 1.046 | 5.40 | 1.3410 ⁻² |
| 5.68 | C | 0.119 | 4.04 | 1.0010 ⁻² | 0.638 | 4.14 | 1.2110 ⁻² |
| | P | 0.119 | 4.04 | 1.0010 ⁻² | 0.638 | 4.14 | 1.2110 ⁻² |
| | M | 0.119 | 3.92 | 8.7910 ⁻³ | 0.638 | 4.14 | 1.0310 ⁻² |
| | VL | 0.724 | 1.68 | 2.50 | 1.050 | 5.98 | 1.4210 ⁻² |
| 6.01 | C | 0.123 | 4.27 | 9.6010 ⁻³ | 0.614 | 4.30 | 7.0810 ⁻³ |
| | P | 0.123 | 4.23 | 9.6910 ⁻³ | 0.616 | 4.30 | 7.0810 ⁻³ |
| | M | 0.123 | 4.33 | 8.0210 ⁻³ | 0.614 | 4.30 | 5.9410 ⁻³ |
| | VL | 0.691 | 2.30 | 1.98 | 1.057 | 6.37 | 8.6510 ⁻³ |
| 6.31 | C | 0.128 | 4.40 | 9.3510 ⁻³ | 0.582 | 4.43 | 7.5310 ⁻³ |
| | P | 0.128 | 4.37 | 9.4410 ⁻³ | 0.582 | 4.43 | 7.5310 ⁻³ |
| | M | 0.128 | 4.59 | 7.4810 ⁻³ | 0.582 | 4.43 | 6.2110 ⁻³ |
| | VL | 0.679 | 2.90 | 1.60 | 1.06 | 6.70 | 9.8810 ⁻³ |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 6.66 | C | 0.133 | 4.51 | 9.1410^{-3} | 0.535 | 4.56 | 9.3910^{-3} |
| | P | 0.133 | 4.47 | 9.2310^{-3} | 0.535 | 4.56 | 9.3910^{-3} |
| | M | 0.133 | 4.81 | 6.9710^{-3} | 0.535 | 4.57 | 7.5510^{-3} |
| | VL | 0.682 | 3.65 | 1.22 | 1.059 | 7.08 | 1.4010^{-3} |
| 6.89 | C | 0.138 | 4.51 | 9.2510^{-3} | 0.544 | 4.65 | 1.5510^{-3} |
| | P | 0.138 | 4.48 | 9.3410^{-3} | 0.543 | 4.65 | 1.5510^{-3} |
| | M | 0.138 | 4.79 | 7.1310^{-3} | 0.543 | 4.65 | 1.2410^{-3} |
| | VL | 0.666 | 3.61 | 1.32 | 1.070 | 7.35 | 2.2310^{-3} |
| 7.01 | C | 0.140 | 4.62 | 8.7010^{-3} | 0.515 | 4.72 | 1.1110^{-3} |
| | P | 0.140 | 4.60 | 8.7810^{-3} | 0.515 | 4.72 | 1.1110^{-3} |
| | M | 0.140 | 5.03 | 5.7910^{-3} | 0.515 | 4.72 | 8.7810^{-3} |
| | VL | 0.782 | 5.44 | 0.55 | 1.070 | 7.54 | 1.7210^{-2} |
| 7.17 | C | 0.146 | 4.66 | 8.5010^{-3} | 0.453 | 4.74 | 7.4610^{-3} |
| | P | 0.146 | 4.65 | 8.5510^{-3} | 0.453 | 4.74 | 7.4610^{-3} |
| | M | 0.146 | 5.03 | 5.3310^{-3} | 0.453 | 4.76 | 5.7010^{-3} |
| | VL | 0.843 | 6.16 | 0.37 | 1.063 | 7.66 | 1.4310^{-2} |

**Tableau A1.2.7: Coefficients de compressibilité et fugacités du système
CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation PR à 313.14K avec Kij [20]**

| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u_v} (1) | f _{u_v} (2) |
|--------|----|----------------|---------------------|---------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0.91 | C | 0.022 | 0.845 | 1.6910^{-2} | 0.945 | 0.861 | 9.3910^{-3} |
| | P | 0.022 | 0.836 | 1.6910^{-2} | 0.945 | 0.861 | 9.3910^{-3} |
| | M | 0.022 | 0.472 | 1.7010^{-2} | 0.945 | 0.861 | 9.2010^{-3} |
| | VL | 1.008 | 3.9810^{-2} | 0.877 | 1.0068 | 0.907 | 9.0510^{-3} |
| 1.84 | C | 0.043 | 1.58 | 1.6510^{-2} | 0.906 | 1.664 | 1.5210^{-2} |
| | P | 0.043 | 1.55 | 1.6510^{-2} | 0.906 | 1.664 | 1.5210^{-2} |
| | M | 0.043 | 0.953 | 1.6510^{-2} | 0.906 | 1.664 | 1.4610^{-2} |
| | VL | 0.999 | 0.132 | 1.703 | 1.014 | 1.850 | 1.4310^{-2} |
| 2.31 | C | 0.054 | 2.12 | 1.6010^{-2} | 0.881 | 2.047 | 1.2310^{-2} |
| | P | 0.054 | 2.07 | 1.6110^{-2} | 0.881 | 2.047 | 1.2310^{-2} |
| | M | 0.054 | 1.36 | 1.5910^{-2} | 0.881 | 2.048 | 1.1710^{-2} |
| | VL | 0.982 | 0.221 | 2.042 | 1.020 | 2.35 | 1.1610^{-2} |
| 2.92 | C | 0.067 | 2.49 | 1.5710^{-2} | 0.848 | 2.51 | 1.2410^{-2} |
| | P | 0.067 | 2.42 | 1.5910^{-2} | 0.848 | 2.51 | 1.2410^{-2} |
| | M | 0.067 | 1.68 | 1.5610^{-2} | 0.848 | 2.51 | 1.1510^{-2} |
| | VL | 0.964 | 0.314 | 2.49 | 1.025 | 2.99 | 1.1610^{-2} |
| 3.34 | C | 0.076 | 2.95 | 1.5210^{-2} | 0.823 | 2.81 | 1.2410^{-2} |
| | P | 0.076 | 2.85 | 1.5510^{-2} | 0.823 | 2.81 | 1.2410^{-2} |
| | M | 0.076 | 2.11 | 1.5010^{-2} | 0.823 | 2.81 | 1.1410^{-2} |
| | VL | 0.937 | 0.437 | 2.68 | 1.029 | 3.43 | 1.1710^{-2} |
| 3.93 | C | 0.088 | 3.27 | 1.5010^{-2} | 0.789 | 3.21 | 1.0410^{-3} |
| | P | 0.088 | 3.15 | 1.5310^{-2} | 0.789 | 3.21 | 1.0410^{-3} |
| | M | 0.088 | 2.44 | 1.4610^{-2} | 0.789 | 3.21 | 9.4510^{-3} |
| | VL | 0.911 | 0.564 | 3.00 | 1.036 | 4.07 | 1.0010^{-3} |
| 4.50 | C | 0.099 | 3.80 | 1.4310^{-2} | 0.753 | 3.57 | 1.0810^{-3} |
| | P | 0.099 | 3.64 | 1.4710^{-2} | 0.753 | 3.57 | 1.0810^{-3} |
| | M | 0.099 | 3.07 | 1.3610^{-2} | 0.753 | 3.57 | 9.5410^{-3} |
| | VL | 0.863 | 0.817 | 3.05 | 1.041 | 4.69 | 1.0610^{-2} |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|-------|---------------|-------|-------|---------------|
| 4.97 | C | 0.107 | 4.18 | 1.3810^{-2} | 0.724 | 3.85 | 6.9310^{-3} |
| | P | 0.107 | 3.99 | 1.4210^{-2} | 0.724 | 3.85 | 6.9310^{-3} |
| | M | 0.107 | 3.60 | 1.2810^{-2} | 0.724 | 3.85 | 6.0510^{-3} |
| | VL | 0.818 | 1.098 | 2.96 | 1.047 | 5.21 | 7.0010^{-3} |
| 5.49 | C | 0.116 | 4.45 | 1.3410^{-2} | 0.688 | 4.14 | 6.1310^{-3} |
| | P | 0.116 | 4.25 | 1.3910^{-2} | 0.688 | 4.14 | 6.1310^{-3} |
| | M | 0.116 | 4.04 | 1.2110^{-2} | 0.688 | 4.14 | 5.2410^{-3} |
| | VL | 0.778 | 1.41 | 2.85 | 1.053 | 5.79 | 6.4910^{-3} |
| 5.90 | C | 0.123 | 4.69 | 1.3010^{-2} | 0.659 | 4.35 | 4.8910^{-3} |
| | P | 0.123 | 4.48 | 1.3510^{-2} | 0.659 | 4.35 | 4.8910^{-3} |
| | M | 0.123 | 4.49 | 1.1210^{-2} | 0.695 | 4.35 | 4.1110^{-3} |
| | VL | 0.738 | 1.85 | 2.52 | 1.057 | 6.25 | 5.4210^{-3} |
| 6.31 | C | 0.129 | 4.86 | 1.2610^{-2} | 0.618 | 4.52 | 1.0810^{-3} |
| | P | 0.129 | 4.65 | 1.3210^{-2} | 0.618 | 4.52 | 1.0810^{-3} |
| | M | 0.129 | 4.87 | 1.0410^{-2} | 0.618 | 4.52 | 8.9210^{-3} |
| | VL | 0.710 | 2.41 | 2.12 | 1.056 | 6.68 | 1.3110^{-2} |
| 6.65 | C | 0.134 | 4.97 | 1.2310^{-3} | 0.597 | 4.69 | 4.8210^{-3} |
| | P | 0.134 | 4.78 | 1.2910^{-3} | 0.597 | 4.69 | 4.8210^{-3} |
| | M | 0.134 | 5.18 | 9.5710^{-3} | 0.597 | 4.69 | 3.9010^{-3} |
| | VL | 0.698 | 3.13 | 1.65 | 1.064 | 7.099 | 6.0210^{-3} |
| 7.02 | C | 0.141 | 5.04 | 1.2110^{-2} | 0.562 | 4.84 | 4.1110^{-3} |
| | P | 0.141 | 4.86 | 1.2710^{-2} | 0.562 | 4.84 | 4.1110^{-3} |
| | M | 0.141 | 5.37 | 9.0210^{-2} | 0.562 | 4.84 | 3.7610^{-3} |
| | VL | 0.699 | 3.84 | 1.32 | 1.068 | 7.52 | 6.4710^{-3} |
| 7.08 | C | 0.142 | 5.05 | 1.2010^{-2} | 0.554 | 4.86 | 5.6410^{-3} |
| | P | 0.142 | 4.89 | 1.2510^{-2} | 0.554 | 4.86 | 5.6410^{-3} |
| | M | 0.142 | 5.44 | 8.6410^{-2} | 0.554 | 4.86 | 4.4310^{-3} |
| | VL | 0.714 | 4.26 | 1.11 | 1.067 | 7.58 | 7.8310^{-3} |
| 7.31 | C | 0.146 | 5.07 | 1.1910^{-2} | 0.535 | 4.95 | 3.2510^{-3} |
| | P | 0.146 | 4.93 | 1.2510^{-2} | 0.535 | 4.95 | 3.2510^{-3} |
| | M | 0.146 | 5.52 | 8.1410^{-2} | 0.535 | 4.95 | 3.2510^{-3} |
| | VL | 0.742 | 5.00 | 0.841 | 1.072 | 7.86 | 4.7110^{-3} |
| 7.60 | C | 0.153 | 5.09 | 1.1910^{-2} | 0.504 | 5.06 | 2.4110^{-3} |
| | P | 0.153 | 4.97 | 1.2410^{-2} | 0.504 | 5.06 | 2.4110^{-3} |
| | M | 0.153 | 5.56 | 7.7110^{-3} | 0.504 | 5.06 | 1.8310^{-3} |
| | VL | 0.772 | 5.77 | 0.631 | 1.076 | 8.20 | 3.8310^{-3} |
| 7.73 | C | 0.158 | 5.09 | 1.1810^{-2} | 0.491 | 5.11 | 1.5110^{-3} |
| | P | 0.158 | 5.00 | 1.2310^{-2} | 0.491 | 5.11 | 1.5110^{-3} |
| | M | 0.158 | 5.55 | 7.3510^{-3} | 0.491 | 5.11 | 1.2710^{-3} |
| | VL | 0.818 | 6.36 | 4.7910^{-3} | 1.078 | 8.36 | 2.4810^{-3} |
| 7.92 | C | 0.163 | 5.09 | 1.1810^{-2} | 0.491 | 5.11 | 1.5110^{-3} |
| | P | 0.163 | 5.00 | 1.2310^{-2} | 0.491 | 5.11 | 1.5110^{-3} |
| | M | 0.163 | 5.55 | 7.3510^{-3} | 0.491 | 5.11 | 1.2710^{-3} |
| | VL | 0.818 | 6.36 | 4.7910^{-3} | 1.078 | 8.36 | 2.4810^{-3} |

Tableau AI.2.8: Coefficients de compressibilité et fugacités du système
CO₂ (1)- C₂H₅OH (2) avec l'équation SRK à 313.14K avec Kij [20]

| P(MPa) | RM | Z ₁ | f _{u1} (1) | f _{u1} (2) | Z _v | f _{u_v} (1) | f _{u_v} (2) |
|--------|----|----------------|----------------------|----------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0.91 | C | 0.025 | 0.838 | 1.5310 ⁻² | 0.959 | 0.864 | 9.4610 ⁻³ |
| | P | 0.025 | 0.830 | 1.5310 ⁻² | 0.959 | 0.864 | 9.4610 ⁻³ |
| | M | 0.025 | 0.480 | 1.4310 ⁻² | 0.959 | 0.864 | 9.4610 ⁻³ |
| | VL | 1.010 | 4.0010 ⁻² | 0.878 | 1.008 | 0.908 | 9.2810 ⁻³ |
| 1.84 | C | 0.049 | 1.63 | 1.4910 ⁻² | 0.915 | 1.680 | 1.5410 ⁻³ |
| | P | 0.049 | 1.60 | 1.4910 ⁻² | 0.915 | 1.680 | 1.5410 ⁻³ |
| | M | 0.049 | 1.00 | 1.4910 ⁻² | 0.915 | 1.680 | 1.4810 ⁻³ |
| | VL | 1.004 | 0.133 | 1.71 | 1.016 | 1.860 | 1.4610 ⁻² |
| 2.31 | C | 0.061 | 2.19 | 1.4410 ⁻² | 0.893 | 2.070 | 1.2510 ⁻² |
| | P | 0.061 | 2.14 | 1.4610 ⁻² | 0.893 | 2.070 | 1.2510 ⁻² |
| | M | 0.061 | 1.43 | 1.4410 ⁻² | 0.893 | 2.070 | 1.1910 ⁻² |
| | VL | 0.988 | 0.224 | 2.05 | 1.023 | 2.350 | 1.1810 ⁻² |
| 2.92 | C | 0.076 | 2.58 | 1.4310 ⁻² | 0.862 | 2.55 | 1.2710 ⁻² |
| | P | 0.076 | 2.51 | 1.4410 ⁻² | 0.862 | 2.55 | 1.2710 ⁻² |
| | M | 0.076 | 1.76 | 1.4210 ⁻² | 0.862 | 2.55 | 1.1810 ⁻² |
| | VL | 0.971 | 0.320 | 2.51 | 1.029 | 3.00 | 1.1910 ⁻² |
| 3.34 | C | 0.085 | 3.05 | 1.3810 ⁻² | 0.840 | 2.86 | 1.2710 ⁻² |
| | P | 0.085 | 2.95 | 1.4110 ⁻² | 0.840 | 2.86 | 1.2710 ⁻² |
| | M | 0.085 | 2.21 | 1.3610 ⁻² | 0.840 | 2.86 | 1.1810 ⁻² |
| | VL | 0.945 | 0.445 | 2.71 | 1.034 | 3.45 | 1.2110 ⁻² |
| 3.93 | C | 0.099 | 3.39 | 1.3610 ⁻² | 0.807 | 3.27 | 1.0810 ⁻² |
| | P | 0.099 | 3.27 | 1.3910 ⁻² | 0.807 | 3.27 | 1.0810 ⁻² |
| | M | 0.099 | 2.55 | 1.3310 ⁻² | 0.807 | 3.27 | 9.7810 ⁻³ |
| | VL | 0.919 | 0.573 | 3.04 | 1.041 | 4.09 | 1.0410 ⁻² |
| 4.50 | C | 0.111 | 3.93 | 1.3110 ⁻² | 0.774 | 3.65 | 1.1110 ⁻³ |
| | P | 0.111 | 3.77 | 1.3410 ⁻² | 0.774 | 3.65 | 1.1110 ⁻³ |
| | M | 0.111 | 3.20 | 1.2510 ⁻² | 0.774 | 3.65 | 9.9210 ⁻³ |
| | VL | 0.871 | 0.829 | 3.09 | 1.046 | 4.71 | 1.1010 ⁻² |
| 4.97 | C | 0.120 | 4.32 | 1.2610 ⁻² | 0.747 | 3.94 | 7.1810 ⁻³ |
| | P | 0.120 | 4.14 | 1.3010 ⁻² | 0.747 | 3.94 | 7.1810 ⁻³ |
| | M | 0.120 | 3.75 | 1.1710 ⁻² | 0.747 | 3.94 | 6.3010 ⁻³ |
| | VL | 0.826 | 1.11 | 2.99 | 1.059 | 5.24 | 7.2910 ⁻³ |
| 5.49 | C | 0.131 | 4.60 | 1.2310 ⁻² | 0.713 | 4.24 | 6.3710 ⁻³ |
| | P | 0.131 | 4.40 | 1.2810 ⁻² | 0.713 | 4.24 | 6.3710 ⁻³ |
| | M | 0.131 | 4.19 | 1.1110 ⁻² | 0.713 | 4.24 | 5.4810 ⁻³ |
| | VL | 0.783 | 1.43 | 2.89 | 1.059 | 5.83 | 6.7710 ⁻³ |
| 5.90 | C | 0.138 | 4.85 | 1.2010 ⁻³ | 0.684 | 4.65 | 1.1310 ⁻² |
| | P | 0.138 | 4.65 | 1.2510 ⁻³ | 0.684 | 4.65 | 1.1310 ⁻² |
| | M | 0.138 | 4.66 | 1.0410 ⁻³ | 0.684 | 4.65 | 9.3710 ⁻³ |
| | VL | 0.742 | 1.88 | 2.55 | 1.064 | 6.74 | 1.3710 ⁻² |
| 6.31 | C | 0.146 | 5.02 | 1.1710 ⁻² | 0.645 | 4.65 | 1.1310 ⁻³ |
| | P | 0.146 | 4.82 | 1.2210 ⁻² | 0.645 | 4.65 | 1.1310 ⁻³ |
| | M | 0.146 | 5.04 | 9.6810 ⁻³ | 0.645 | 4.65 | 9.3710 ⁻³ |
| | VL | 0.711 | 2.44 | 2.15 | 1.064 | 6.74 | 1.3710 ⁻² |
| 6.65 | C | 0.152 | 5.14 | 1.1410 ⁻³ | 0.624 | 4.83 | 5.0310 ⁻³ |
| | P | 0.152 | 4.94 | 1.2010 ⁻³ | 0.624 | 4.83 | 5.0310 ⁻³ |
| | M | 0.152 | 5.35 | 8.9810 ⁻³ | 0.624 | 4.83 | 4.1010 ⁻³ |
| | VL | 0.698 | 3.18 | 1.68 | 1.072 | 7.15 | 6.3110 ⁻³ |

| | | | | | | | |
|------|----|-------|------|---------------|-------|------|---------------|
| 7.02 | C | 0.159 | 5.21 | 1.1310^{-2} | 0.590 | 5.00 | 4.9710^{-3} |
| | P | 0.159 | 5.06 | 1.1810^{-2} | 0.582 | 5.02 | 5.8810^{-3} |
| | M | 0.159 | 5.54 | 8.5110^{-2} | 0.590 | 5.00 | 3.9610^{-3} |
| | VL | 0.699 | 3.89 | 1.34 | 1.076 | 7.58 | 6.7910^{-3} |
| 7.08 | C | 0.160 | 5.22 | 1.1310^{-2} | 0.582 | 5.02 | 5.8810^{-3} |
| | P | 0.160 | 5.06 | 1.1810^{-2} | 0.563 | 5.02 | 5.8810^{-3} |
| | M | 0.165 | 5.69 | 7.7610^{-3} | 0.563 | 5.12 | 2.6410^{-3} |
| | VL | 0.715 | 4.33 | 1.12 | 1.080 | 7.65 | 8.2210^{-3} |
| 7.31 | C | 0.165 | 5.24 | 1.1210^{-2} | 0.563 | 5.12 | 3.3810^{-3} |
| | P | 0.165 | 5.10 | 1.1810^{-2} | 0.563 | 5.12 | 3.3810^{-3} |
| | M | 0.165 | 5.69 | 7.7610^{-2} | 0.563 | 5.12 | 2.6410^{-3} |
| | VL | 0.745 | 5.07 | 0.854 | 1.080 | 7.94 | 4.9510^{-3} |
| 7.60 | C | 0.173 | 5.26 | 1.1310^{-2} | 0.533 | 5.33 | 2.5110^{-3} |
| | P | 0.173 | 5.16 | 1.1810^{-2} | 0.533 | 5.33 | 2.5110^{-3} |
| | M | 0.173 | 5.71 | 7.4110^{-3} | 0.533 | 5.33 | 1.9210^{-3} |
| | VL | 0.825 | 6.44 | 0.491 | 1.087 | 8.44 | 2.6110^{-3} |
| 7.73 | C | 0.178 | 5.26 | 1.1310^{-2} | 0.520 | 5.29 | 1.5710^{-3} |
| | P | 0.178 | 5.16 | 1.1710^{-2} | 0.520 | 5.29 | 1.5710^{-3} |
| | M | 0.178 | 5.71 | 7.1110^{-3} | 0.520 | 5.29 | 1.1810^{-3} |
| | VL | 0.825 | 6.44 | 0.491 | 1.087 | 8.44 | 2.6110^{-3} |
| 7.92 | C | 0.184 | 5.28 | 1.1310^{-2} | 0.497 | 5.36 | 1.0610^{-3} |
| | P | 0.184 | 5.19 | 1.1710^{-2} | 0.497 | 5.36 | 1.0610^{-3} |
| | M | 0.184 | 5.71 | 6.9710^{-3} | 0.497 | 5.36 | 7.8310^{-3} |
| | VL | 0.848 | 6.86 | 0.418 | 1.089 | 8.67 | 1.9010^{-3} |

ANNEXE A13: EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DU MELANGE (CO₂- C₂H₅OH)

| Tableau A1.3.1: Equilibre liquide-vapeur du système CO ₂ (1)- C ₂ H ₅ OH(2) à 304.2 K | | | | | | |
|---|-----|--------|--------|--------|--------|---------|
| P(MPa) | EE | x(1) | x(2) | y(1) | y(2) | ω |
| 3.75 | PR | 0.4813 | 0.5187 | 0.9953 | 0.0047 | 0.9950 |
| | SRK | 0.4662 | 0.5338 | 0.9958 | 0.0042 | 0.9946 |
| 4.19 | PR | 0.5411 | 0.4589 | 0.9955 | 0.0045 | 0.9944 |
| | SRK | 0.5262 | 0.4738 | 0.9960 | 0.0040 | 0.9936 |
| 5.09 | PR | 0.6755 | 0.3245 | 0.9958 | 0.0042 | 0.9912 |
| | SRK | 0.6645 | 0.3355 | 0.9962 | 0.0038 | 0.9903 |
| 5.40 | PR | 0.7225 | 0.2785 | 0.9958 | 0.0042 | 0.9895 |
| | SRK | 0.7172 | 0.2828 | 0.9963 | 0.0037 | 0.9883 |
| 6.22 | PR | 0.8676 | 0.1324 | 0.9960 | 0.0041 | 0.9775 |
| | SRK | 0.8725 | 0.1274 | 0.9963 | 0.0037 | 0.9735 |
| 6.51 | PR | 0.9188 | 0.0412 | 0.9960 | 0.0040 | 0.9607 |
| | SRK | 0.9272 | 0.0728 | 0.9965 | 0.0035 | 0.9502 |
| 6.63 | PR | 0.9376 | 0.0624 | 0.9962 | 0.0038 | 0.9631 |
| | SRK | 0.9460 | 0.0540 | 0.9966 | 0.034 | 0.9487 |
| 6.77 | PR | 0.9640 | 0.0360 | 0.9968 | 0.0032 | 0.8529 |
| | SRK | 0.9561 | 0.0439 | 0.9964 | 0.0036 | 0.8917 |
| 6.87 | PR | 0.9673 | 0.0327 | 0.9966 | 0.0034 | 0.8429 |
| | SRK | 0.9746 | 0.0254 | 0.9971 | 0.0029 | 0.7741 |
| 6.95 | PR | 0.9754 | 0.0246 | 0.9968 | 0.0032 | 0.8229 |
| | SRK | 0.9817 | 0.0183 | 0.9974 | 0.0026 | 0.7214 |
| 7.13 | PR | 0.9893 | 0.0107 | 0.9974 | 0.0026 | 0.6999 |
| | SRK | | | | | |
| 7.22 | PR | 0.9953 | 0.0047 | 0.9970 | 0.0030 | 1 |
| | SRK | 0.9949 | 0.0051 | 0.9988 | 0.0012 | -0.4757 |

**Tableau A1.3.2: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂(1)- C₂H₅OH(2)
à 308.11 K**

| P(MPa) | EE | x(1) | x(2) | y(1) | y(2) | ω |
|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1.57 | PR | 0.1859 | 0.8141 | 0.9896 | 0.0104 | 0.9512 |
| | SRK | 0.1774 | 0.8226 | 0.9908 | 0.0092 | 0.9503 |
| 2.09 | PR | 0.2466 | 0.7534 | 0.9916 | 0.0084 | 0.9447 |
| | SRK | 0.2361 | 0.7639 | 0.9926 | 0.0074 | 0.9442 |
| 2.58 | PR | 0.3037 | 0.6963 | 0.9927 | 0.0073 | 0.9386 |
| | SRK | 0.2916 | 0.7084 | 0.9935 | 0.0065 | 0.9318 |
| 3.09 | PR | 0.3631 | 0.6369 | 0.9935 | 0.0065 | 0.9386 |
| | SRK | 0.3498 | 0.6502 | 0.9942 | 0.0058 | 0.9322 |
| 3.65 | PR | 0.4289 | 0.5711 | 0.9940 | 0.0060 | 0.9331 |
| | SRK | 0.4148 | 0.5852 | 0.9947 | 0.0053 | 0.9239 |
| 4.00 | PR | 0.4705 | 0.5295 | 0.9942 | 0.0058 | 0.9166 |
| | SRK | 0.4562 | 0.5438 | 0.9948 | 0.0052 | 0.9177 |
| 4.39 | PR | 0.5177 | 0.4823 | 0.9944 | 0.0056 | 0.9080 |
| | SRK | 0.5036 | 0.4964 | 0.9950 | 0.0050 | 0.9096 |
| 4.87 | PR | 0.5775 | 0.4225 | 0.9945 | 0.0055 | 0.8945 |
| | SRK | 0.5642 | 0.4358 | 0.9951 | 0.0049 | 0.8966 |
| 5.16 | PR | 0.6148 | 0.3852 | 0.9945 | 0.0055 | 0.8840 |
| | SRK | 0.6025 | 0.3975 | 0.9951 | 0.0049 | 0.8864 |
| 5.68 | PR | 0.6854 | 0.3145 | 0.9945 | 0.0055 | 0.8474 |
| | SRK | 0.6760 | 0.3240 | 0.9951 | 0.0049 | 0.8602 |
| 6.01 | PR | 0.7334 | 0.2666 | 0.9944 | 0.0056 | 0.8311 |
| | SRK | 0.7271 | 0.2729 | 0.9950 | 0.0050 | 0.8335 |
| 6.31 | PR | 0.7802 | 0.2198 | 0.9944 | 0.0056 | 0.7943 |
| | SRK | 0.7780 | 0.2220 | 0.9949 | 0.0051 | 0.7945 |
| 6.66 | PR | 0.8391 | 0.1609 | 0.9942 | 0.0058 | 0.7163 |
| | SRK | 0.8436 | 0.1564 | 0.9948 | 0.0052 | 0.7051 |
| 6.89 | PR | 0.8891 | 0.1109 | 0.9947 | 0.0053 | 0.5778 |
| | SRK | 0.8797 | 0.1203 | 0.9941 | 0.0059 | 0.6155 |
| 7.01 | PR | 0.9007 | 0.0993 | 0.9941 | 0.0059 | 0.5289 |
| | SRK | 0.9119 | 0.0881 | 0.9947 | 0.0053 | 0.4608 |
| 7.17 | PR | 0.9272 | 0.0728 | 0.9940 | 0.0060 | 0.3418 |
| | SRK | 0.9394 | 0.0606 | 0.9948 | 0.0052 | 0.1922 |

**Tableau A1.3.3: Equilibre liquide-vapeur du système CO₂(1)-C₂H₅OH (2)
à 313.14 K**

| P(MPa) | EE | x(1) | x(2) | y(1) | y(2) | ω |
|--------|-----|---------|--------|--------|--------|--------|
| 1.84 | PR | 0.2009 | 0.7991 | 0.9879 | 0.0121 | 0.9522 |
| | SRK | 0.1922 | 0.8078 | 0.9893 | 0.0107 | 0.9511 |
| 2.31 | PR | 0.2513 | 0.7487 | 0.9898 | 0.0102 | 0.9466 |
| | SRK | 0.2411 | 0.7589 | 0.9909 | 0.0091 | 0.9460 |
| 2.92 | PR | 0.3164 | 0.6836 | 0.9912 | 0.0088 | 0.9396 |
| | SRK | 0.3045 | 0.6955 | 0.9922 | 0.0078 | 0.9389 |
| 3.34 | PR | 0.3611 | 0.6389 | 0.9918 | 0.0082 | 0.9344 |
| | SRK | 0.3484 | 0.6516 | 0.9927 | 0.0073 | 0.9346 |
| 3.93 | PR | 0.4240 | 0.5760 | 0.9924 | 0.0076 | 0.9262 |
| | SRK | 0.4108 | 0.5892 | 0.9932 | 0.0068 | 0.9267 |
| 4.50 | PR | 0.4855 | 0.5145 | 0.9927 | 0.0073 | 0.9167 |
| | SRK | 0.4722 | 0.5278 | 0.9935 | 0.0065 | 0.9176 |
| 4.97 | PR | 0.5372 | 0.4628 | 0.9929 | 0.0071 | 0.9070 |
| | SRK | 0.5243 | 0.4757 | 0.9936 | 0.0064 | 0.9082 |
| 5.49 | PR | 0.5958 | 0.4042 | 0.9929 | 0.0071 | 0.8932 |
| | SRK | 0.5842 | 0.4158 | 0.9936 | 0.0064 | 0.8947 |
| 5.90 | PR | 0.6439 | 0.3561 | 0.9928 | 0.0072 | 0.8786 |
| | SRK | 0.6339 | 0.3661 | 0.9935 | 0.0065 | 0.8803 |
| 6.31 | PR | 0.6941 | 0.3059 | 0.9926 | 0.0074 | 0.8585 |
| | SRK | 0.6868 | 0.3132 | 0.9933 | 0.0067 | 0.8599 |
| 6.65 | PR | 0.7381 | 0.2619 | 0.9924 | 0.0075 | 0.8346 |
| | SRK | 0.7339 | 0.2661 | 0.9931 | 0.0069 | 0.8350 |
| 7.02 | PR | 0.7892 | 0.2108 | 0.9920 | 0.0080 | 0.7942 |
| | SRK | 0.7901 | 0.2099 | 0.9928 | 0.0072 | 0.7903 |
| 7.08 | PR | 0.7979 | 0.2021 | 0.9920 | 0.0080 | 0.7852 |
| | SRK | 0.7998 | 0.2002 | 0.9927 | 0.0073 | 0.7800 |
| 7.31 | PR | 0.8322 | 0.1678 | 0.9916 | 0.0084 | 0.7404 |
| | SRK | 0.8385 | 0.1615 | 0.9924 | 0.0076 | 0.7257 |
| 7.60 | PR | 0.87774 | 0.1226 | 0.9909 | 0.0091 | 0.6406 |
| | SRK | 0.8900 | 0.1100 | 0.9919 | 0.0081 | 0.5899 |
| 7.73 | PR | 0.8979 | 0.1021 | 0.9904 | 0.0095 | 0.5640 |
| | SRK | 0.9128 | 0.0872 | 0.9916 | 0.0084 | 0.8725 |
| 7.92 | PR | 0.9267 | 0.7334 | 0.9892 | 0.0108 | 0.3739 |
| | SRK | 0.9430 | 0.0570 | 0.9909 | 0.0091 | 0.1458 |

ANNEXE A II:
DONNÉES EXPERIMENTALES
DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-
VAPEUR DU MÉLANGE
CO₂-C₂H₅OH

**ANNEXE AII: DONNEES EXPERIMENTALES DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-
VAPEUR DU MELANGE (CO₂ - C₂H₅OH)**

| Tableau AII1 : Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO₂ - C₂H₅OH) [10] | | | | |
|--|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Pression (MPa) | Fraction molaire | | | |
| | y CO₂ | y C₂H₅OH | x CO₂ | x C₂H₅OH |
| T=304.2 K | | | | |
| 3.75 | 0.994 | 0.006 | 0.273 | 0.727 |
| 4.19 | 0.996 | 0.004 | 0.313 | 0.687 |
| 5.09 | 0.995 | 0.005 | 0.410 | 0.590 |
| 5.40 | 0.994 | 0.006 | 0.450 | 0.550 |
| 6.22 | 0.994 | 0.006 | 0.620 | 0.380 |
| 6.51 | 0.994 | 0.006 | 0.791 | 0.209 |
| 6.63 | 0.993 | 0.007 | 0.869 | 0.131 |
| 6.77 | 0.993 | 0.007 | 0.927 | 0.073 |
| 6.87 | 0.993 | 0.007 | 0.957 | 0.043 |
| 6.95 | 0.994 | 0.006 | 0.970 | 0.030 |
| 7.13 | 0.996 | 0.004 | 0.989 | 0.011 |
| 7.22 | 0.998 | 0.002 | 0.996 | 0.004 |
| T=308.2 K | | | | |
| 7.12 | 0.991 | 0.009 | 0.774 | 0.226 |
| 7.16 | 0.991 | 0.009 | 0.826 | 0.174 |
| 7.23 | 0.991 | 0.009 | 0.860 | 0.140 |
| 7.44 | 0.991 | 0.009 | 0.951 | 0.049 |
| 7.52 | 0.991 | 0.009 | 0.967 | 0.033 |
| 7.64 | 0.991 | 0.009 | 0.982 | 0.018 |
| 7.67 | 0.989 | 0.011 | 0.986 | 0.014 |

Tableau AII.2 : Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO₂ - C₂H₅OH) [31]

| P(atm) | ^x CO ₂ | ^y CO ₂ |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
| T=308.2 K | | |
| 41.00 | 0.27980 | 0.97790 |
| 46.00 | 0.35690 | 0.97850 |
| 50.00 | 0.39850 | 0.98260 |
| 61.00 | 0.50720 | 0.98790 |
| 70.00 | 0.72730 | 0.99030 |
| 75.00 | 0.97690 | 0.99240 |

Tableau AII.3 : Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO₂ - C₂H₅OH) [32]

| P(atm) | ^x CO ₂ | ^y CO ₂ |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
| T=304.2 K | | |
| 32.7 | 0.2263 | 0.9953 |
| 34.7 | 0.2454 | 0.9975 |
| 40.9 | 0.2895 | 0.9954 |
| 45.4 | 0.3286 | 0.9964 |
| 50.5 | 0.3899 | 0.9976 |
| 63.5 | 0.6259 | 0.9971 |
| 66.0 | 0.8022 | 0.9984 |
| 67.8 | 0.9297 | 0.9970 |
| 72.3 | 0.9966 | 0.9992 |
| T=308.6 K | | |
| 32.7 | 0.2150 | 0.9940 |
| 42.8 | 0.2877 | 0.9941 |
| 46.3 | 0.3141 | 0.9955 |
| 49.5 | 0.3326 | 0.9949 |
| 53.9 | 0.3968 | 0.9912 |
| 70.0 | 0.8332 | 0.9930 |
| 71.7 | 0.9126 | 0.9971 |
| T=313.2 K | | |
| 33.6 | 0.1902 | 0.9960 |
| 42.0 | 0.2441 | 0.9976 |
| 44.9 | 0.2612 | 0.9953 |
| 49.3 | 0.2947 | 0.9953 |
| 56.2 | 0.3472 | 0.9959 |
| 59.7 | 0.4072 | 0.9925 |
| 68.5 | 0.7236 | 0.9969 |
| 70.6 | 0.7619 | 0.9954 |
| 75.5 | 0.8619 | 0.9943 |
| 78.6 | 0.9093 | 0.9914 |

Tableau AII.4 : Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO₂ - C₂H₅OH) [34]

| P(MPa) | T(K) | ^x CO ₂ | ^y CO ₂ |
|------------------|-------|------------------------------|------------------------------|
| 5.550 | 314.7 | 0.343 | 0.991 |
| 6.191 | 314.6 | 0.402 | 0.992 |
| 6.571 | 314.5 | 0.446 | 0.991 |
| 6.881 | 314.5 | 0.486 | 0.991 |
| 7.453 | 314.4 | 0.611 | 0.989 |
| 7.894 | 314.2 | 0.845 | 0.984 |
| Tmoyenne=313.5 K | | | |

Tableau AII.5 : Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange (CO₂ - C₂H₅OH) [37]

| P(MPa) | ^x CO ₂ | ^y CO ₂ |
|------------|------------------------------|------------------------------|
| T=303.12 K | | |
| 0.86 | 0.0978 | 0.9754 |
| 1.64 | 0.1412 | 0.9880 |
| 2.34 | 0.2077 | 0.9930 |
| 2.82 | 0.2753 | 0.9921 |
| 3.89 | 0.3644 | 0.9939 |
| 4.25 | 0.4179 | 0.9934 |
| 4.95 | 0.4940 | 0.9941 |
| 5.58 | 0.5810 | 0.9945 |
| 5.93 | 0.6355 | 0.9919 |
| 6.27 | 0.7173 | 0.9907 |
| 6.48 | 0.7700 | 0.9916 |
| 6.63 | 0.8280 | 0.9916 |
| T=308.11 K | | |
| 1.57 | 0.1160 | 0.9838 |
| 2.09 | 0.1591 | 0.9882 |
| 2.58 | 0.1957 | 0.9884 |
| 3.09 | 0.2239 | 0.9936 |
| 3.65 | 0.2593 | 0.9913 |
| 4.00 | 0.2904 | 0.9932 |
| 4.39 | 0.3324 | 0.9932 |
| 4.87 | 0.3808 | 0.9941 |
| 5.16 | 0.4017 | 0.9919 |
| 5.68 | 0.4589 | 0.9914 |
| 6.01 | 0.5287 | 0.9947 |
| 6.31 | 0.5819 | 0.9939 |
| 6.66 | 0.6370 | 0.9913 |
| 6.89 | 0.7249 | 0.9926 |
| 7.01 | 0.7713 | 0.9989 |
| 7.17 | 0.8257 | 0.9909 |

| T=313.14 K | | |
|------------|--------|--------|
| 0.91 | 0.0529 | 0.9878 |
| 1.84 | 0.1009 | 0.9883 |
| 2.31 | 0.1418 | 0.9917 |
| 2.92 | 0.1718 | 0.9925 |
| 3.34 | 0.2135 | 0.9928 |
| 3.93 | 0.2450 | 0.9941 |
| 4.50 | 0.3074 | 0.9939 |
| 4.97 | 0.3636 | 0.9960 |
| 5.49 | 0.4117 | 0.9963 |
| 5.90 | 0.4697 | 0.9969 |
| 6.31 | 0.5268 | 0.9925 |
| 6.65 | 0.8581 | 0.9965 |
| 7.02 | 0.6356 | 0.9962 |
| 7.08 | 0.6678 | 0.9954 |
| 7.31 | 0.7155 | 0.9972 |
| 7.60 | 0.7607 | 0.9977 |
| 7.73 | 0.7999 | 0.9985 |
| 7.92 | 0.8208 | 0.9989 |

**ANNEXE A III:
ORGANIGRAMMES**

ANNEXE AIII.1

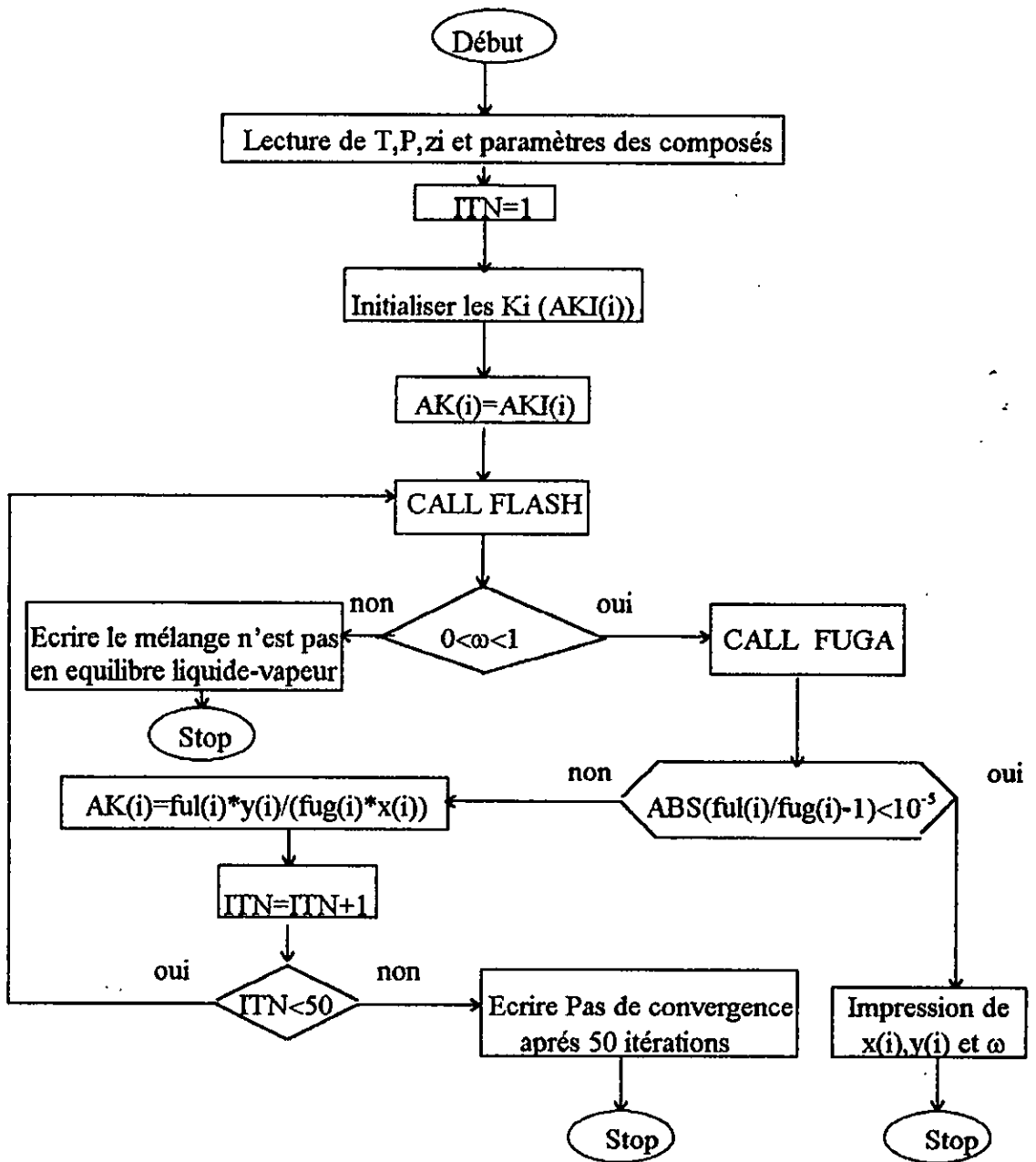
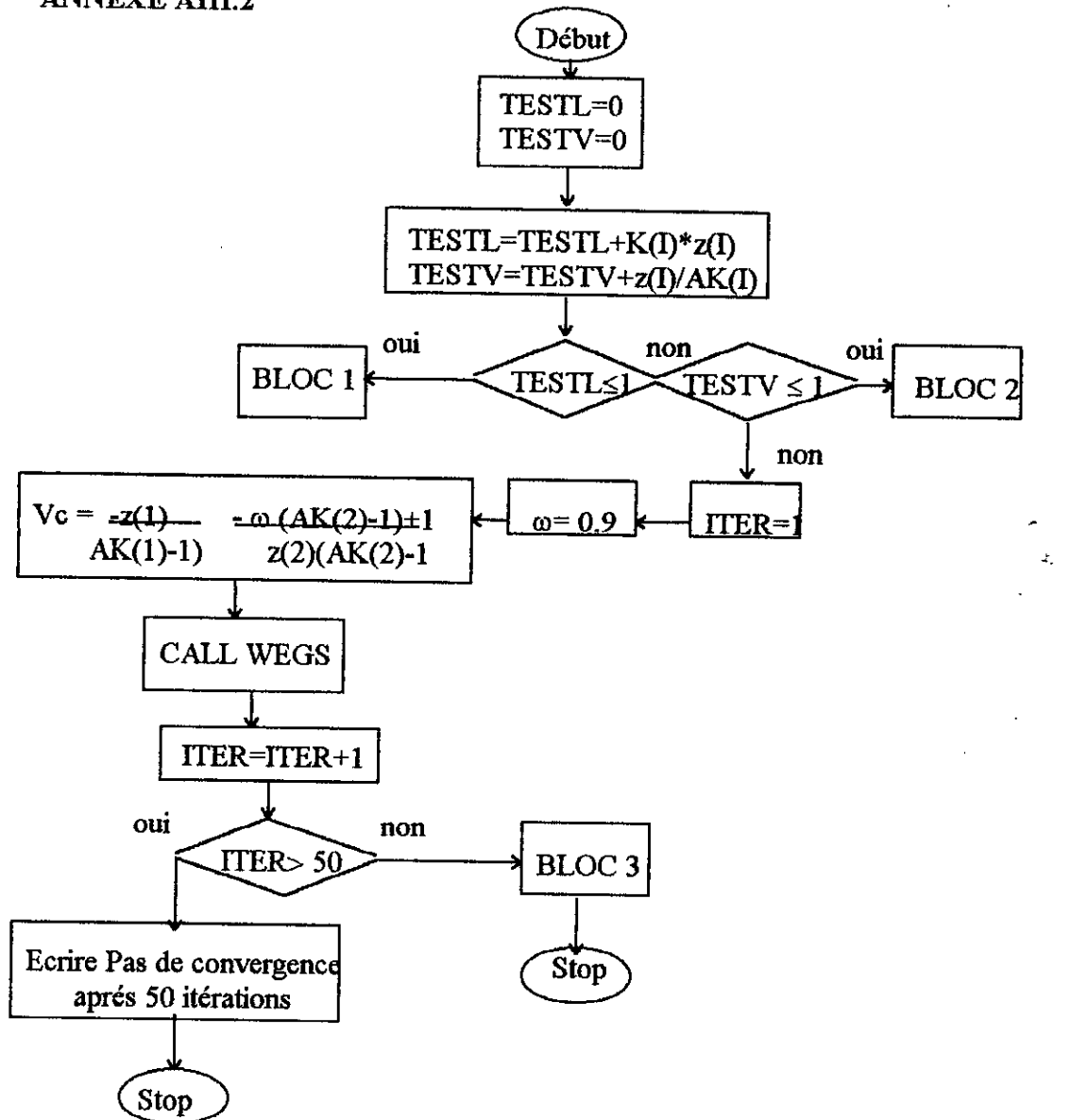


Figure AIII.1: Organigramme VLE

ANNEXE AIII.2



BLOC 1

$\omega=0$
 $x(i)=z(i)$
 $y(i)=z(i)/AK(i)$
 $sumy=0$
 $sumy=sumy+y(i)$
 $y(i)=y(i)/sumy$
 $AK(i)=y(i)/x(i)$

BLOC 2

$\omega=1$
 $y(i)=z(i)$
 $x(i)=z(i) AK(i)$
 $sumx=0$
 $sumx=sumx+x(i)$
 $x(i)=x(i)/sumx$
 $AK(i)=y(i)/x(i)$

BLOC 3

$sumx=0$
 $sumy=0$
 $y(i)=z(i)AK(i)/(Vc(AK(i)1)+1)$
 $x(i)=y(i)/AK(i)$
 $sumx=sumx+x(i)$
 $sumy=sumy+y(i)$
 $x(i)=x(i)/sumx$
 $y(i)=y(i)/sum$

Figure AIII.2: Organigramme FLASH