

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE DES EQUILIBRES DE
PHASES AU VOISINAGE DU
POINT CRITIQUE.

Proposé par :
Pr R. BELABBES

Etudié par :
BOUTOUBA
BATOUCHE

Dirigé par :
Pr R. BELABBES

Promotion juillet 1994

Page 2 :

Ligne 18 : estimer

Ligne 21 : travail - estimation

Ligne 22 : efficace

Page 3

Ligne 8 : dès

Ligne 10 : masse - excellents

Page 4

double "de" éliminer une

Page 5

Ligne 4 : dépendent

Ligne 8 : manque une virgule

Ligne 9 : phases

Ligne 20 : "cela" en minuscule

Ligne 21 : dûe

Ligne 22 : d'équilibre

Page 6

Ligne 6 : des équations

Page 7

Ligne 2 des compositions

Ligne 14 "en" en minuscule

Ligne 15 potentiel - avantage

Page 8

Ligne 3 défini.

Ligne 11 température du mélange

Ligne 13 état

Page 9

Ligne 9 température du mélange

Page 10 :

Ligne 16 : excès

Page 11 :

Ligne 22 : température du mélange

Page 12

Ligne 1 : manque une virgule

Page 13

Ligne 5 : précédente

Page 14

Ligne 13 : se mettront

Page 17

Ligne 17 : LL

Page 18

Ligne 10 : immiscible

Page 19

manque une virgule
très (à 2 reprises)

Page 20

diagrammes

Page 21

diagrammes

Page 22

Ligne 6 : siècle

Page 23

Ligne 6 : explicitons

Page 24

Ligne 1 : concurrent

Ligne 19 : température

Page 25

Ligne 9 : du facteur

Page 32

Ligne 7 : précédemment

Ligne 21 : du coefficient

Page 39

Ligne 14 : de telles que

Page 40

Ligne 4 : phases

Ligne 9 : appelées - converger vers la solution

Page 42

Ligne 7 : Coefficients

Ligne 18 : nécessité

Page 43

Ligne 5 : se trouvant

Page 44

Ligne 3 : ceci est vrai

Ligne 10 : nécessaire

Ligne 19 : coll (en minuscule)

Page 45

Ligne 20 : l'une après l'autre

Page 46

Equation (II.14)
$$\sum_{i=1}^n \frac{(k_i - 1) z_i}{(k_i - 1)w + 1} = 0$$

Page 47

Ligne 4 : quand

Ligne 19 : développé

Page 49

Ligne 1 : v_2

Ligne 15 : la méthode des substitutions

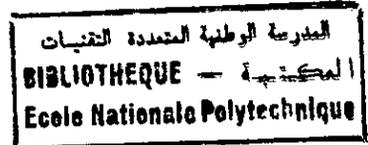
Ligne 19 : n'y est plus

Ligne 13 : Raphson

Page 50

Ligne 7 : $(\delta s)^k$

Ligne 9 : $M^k (\delta s)^k = -f(s^k)$



Page 54

Ligne 12 : ne disposant pas

Ligne 14 : leurs dérivées

Ligne 25 : difficiles

Page 55

Ligne 4 :
$$\bar{m}_i^{k+1} = \bar{m}_i^k + \frac{[h_i^{k+1} - (1-\alpha^k)h_i^k] \times (\bar{p}^k)^t}{\alpha^k (\bar{p}^k)^t \bar{p}^k} \quad (i=1, \dots, N)$$

Ligne 10 :
$$\sum_{j=1}^N m_{ij} \delta x_j + \sum_{j=1}^N m_{i,j+N} \delta y_j = -h_i \quad (i=1, \dots, N) \quad (IV.26)$$

Page 57

Ligne 5 : La formule itérative

Ligne 9 : qu'une solution numérique sans

Ligne 15 : numériques que physiques

Ligne 18 : influe

Ligne 25 : Sélection

Page 58

Ligne 14 : suggèrent

Page 60 :

Ligne 10 : Compressibilité

Page 61

Ligne 21 : fourni - Compressibilité

Page 63

BLOC

Page 66

Ligne 9 : avantage

Ligne 11 : efficacité

Page 67

Ligne 20 : probabilité

Ligne 22 : maîtriser

Annexe A

page 4

Ligne 2 : conditions

Ligne 3 : obtient - suivant

Annexe B

Page 7

Ligne 20 : nécessiter

Page 10

Ligne 17 : classe

Page 11

Ligne 7 : phénomènes

Page 12

Ligne 13 : Suggère

Page 14

Ligne 18 : coût

Page 15

Ligne 5 : efficace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*** و قل ربي زدني علما ***

صدق الله العظيم

DEDICACES

A MES CHERS PARENTS.

A MES FRERES MOHAMED ET AHMED.

A MES SOEURS MALIKA, FATIHA ET FATIMA.

A OTHMANI ABDELKADER QU'ALLAH LE PROTEGE.

EL-HARRACH, LE 14/06/1994

B. BOUTOUBA

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mes gratitudee et remerciements :

- * Au Pr. R.BELABBES pour avoir proposé et dériéé ce travail en lui accordant le plus grand soin.
- * Aux membres du jury qui ont accepté de participer à l'appréciation de ce travail.
- * A M' AIT AKLI pour son aide précieuse.
- * Au personnel de la bibliothèque, du périodique, et du centre de calcul (annexe) à l'ENP.
- * A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

Promoteur : Pr R. BELABBES

Elève ingénieur : M^r B. BOUTOUBA

الموضوع: دراسة توازنات الأطوار بالقرب من
النقطة الحرجة.

ملخص:

إن الإستخلاص بواسطة السوائل في حالتها الحرجة يقدم مزايا عديدة ، إلا أن تصميم
إستعمالها صناعيا يصطدم بغياب نموذج ترموديناميكي و رياضي يؤثر توازناتها .

في هذا الإطار ، نقترح تطبيق نموذج ترموديناميكي في حالة خليط
ثنائي ، ومحاولة استعمال الطريقة الرجينة للحل .

Titre: ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE PHASES AU VOISINAGE
du point critique .

résumé: L'extraction par fluides supercritiques présente d'énormes
avantages, mais la généralisation de son application à l'échelle
industrielle se heurte à l'absence d'un modèle thermodynamique et
mathématique permettant de prévoir ses équilibres de phases.

Dans ce contexte, nous tenterons d'appliquer un modèle
thermodynamique, au cas d'un mélange binaire, et essayerons un
nouvel algorithme hybride de résolution.

Title : phases equilibrium study near critical point :

Abstract : Extraction with critical fluids presents a lot of advantages, but its generalisation at the industrial scale is faced to a lack of thermodynamic and mathematic model which permit to know its phases equilibrium.

in this context, we tray to apply a thermodynamic model for the case of binary mixture and we also tray a new hybrid algorithm for resolution.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

INTRODUCTION _____	1
Définition d'un fluide supercritique _____	3

CHAPITRE II

NOTIONS THERMODYNAMYQUES DE BASE _____	5
II.A- DEFINITIONS _____	6
1. le potentiel chimique _____	6
2. la fugacité _____	7
3. le coefficient de fugacité _____	8
4. activité d'un constituant _____	8
5. coefficient d'activité _____	9
6. relation de Gibbs - Duhem _____	10
II.B- CONDITION D'EQUILIBRE ENTRE PHASES _____	11
II.C- CALCUL DE LA FUGACITE _____	14
1. en phase vapeur _____	14
2. en phase liquide _____	15
II.D- DIAGRAMMES DE PHASES AYANT UN CONSTITUANT A L'ETAT SUPERCRITIQUE _____	17
II.E- L'EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR HAUTE PRESSION A PARTIR D'UNE EQUATION D'ETAT _____	22

CHAPITRE III

LES EQUATIONS D'ETAT - LES REGLES DE MELANGE ET LES EXPRESSIONS DU COEFFICIENT DE FUGACITE _____	24
---	----

III.A- LES EQUATIONS D'ETAT _____	24
1. équation d'état de Redlich-Kwong _____	24
2. équation d'état de Benedict-Webb-Rubin-Starling _____	25
3. équation d'état de Lee- Erbar-Edmister _____	26
4. équation d'état de Ping-Robinson _____	27
5. équation d'état de Harmens-Knapp _____	29
6. équation d'état de Patel-Teja _____	31
III.B- LES REGLES DE MELANGE ET LES EXPRESSIONS DU COEFFICIENT DE FUGACITE _____	32
1. équation d'etat de Redlich-Kwong _____	32
2. équation d'état de Benedict-Webb-Rubin-Starling _____	32
3. équation d'état de Lee-Erbar-Edmister _____	34
4. équation d'état de Peng-Robinson _____	35
5. équation d'etat de Harmens-Knapp _____	35
6. équation d'état de Patel-Teja _____	36
<u>CHAPITRE IV</u>	
MODELISATION DES EQUILIBRES _____	39
IV.A- INTRODUCTION	
nécessité d'un calcul flash _____	39
IV.B- MODELE MATHEMATIQUE _____	40
1. équation de bilan-matière global _____	40
2. équation de bilan-matière par constituant _____	41
3. équation d'équilibre _____	41
4. équation de sommation _____	42
IV.C- MODELES THERMODYNAMIQUES _____	43

IV.D- RESOLUTION DU MODELE MATHEMATIQUE	45
1. méthode de découplage	45
2. méthode globale de Newton-Raphson	47
3. méthode hybride	50
A- la méthode quasi-linéaire (QL)	51
B- la méthode quasi-Newtonienne (B-S)	54
<u>CHAPITRE V</u>	
DESCRIPTION DU PROGRAMME ELV	60
V.A- STRUCTURE DU PROGRAMME ELV	60
1. sous-programmes spécifiques au modèle thermodynamique	64
2. sous-programmes de calcul	64
3. sous-programmes spécifiques à l'algorithme de la méthode hybride	62
V.B- SCHEMA D'ARTICULATION ENTRE LES DIFFERENTES PARTIES DU PROGRAMME ELV	63
V.C- ORGANIGRAMME DU PROGRAMME ELV	64
* CONCLUSION	66
* BIBLIOGRAPHIE	68
* ANNEXE	
A- Résultats du programme ELV	1-6
B- méthode de résolution des systèmes d'équations algébriques non-linéaires	1-15

LISTE DES NOTATIONS

indices inferieures

c : critique

i : indice du composé

ij: indice d'un paramètre concernant les composés i et j

r : réduite

indices superieure

k : nombre d'itération

L : liquide

t : transposé

V : vapeur

0 : initial

* : référence

lettres grèques

α : facteur de relaxation physique -paramètre
d'équation d'état

δ : correction d'une variable - paramètre d'équation
d'état

η : paramètre d'equction d'etat

∂ : signe de dérivé partielle

ϵ : scalaire

λ : paramètre d'équation d'état

Φ : coefficient de fugacité

ω : taux de vaporisation

ω_a : facteur acentrique

μ : potentiel chimique

γ : coefficient d'activité - paramètre d'équation
d'état

Ω : paramètre d'équation d'état
 ξ : paramètre d'équation d'état
 P : densité molaire

abréviations

B-S : Broyden - Schubert
 cv : convergence
 QL : Quasi - lineaire
 SRK : Soave - Redlich - Kwong
 P-R : Ping - Robinson
 BWRS : Benedict - Webb - Rubin - Starling
 LEE : Lee - Erbar - Edmister
 H-K : Harmens - Knapp
 P-T : Patel - Teja
 ELV : équilibre liquide - vapeur
 ELL : équilibre liquide - liquide
 PC : point critique

notations

A : paramètre d'équation d'état
 a_i : = = = - activité
 B : = = =
 b_i : = = =
 C : = = = - norme Euclidienne
 d : = = =
 e : = = =
 f : fugacité
 F : alimentation
 g : énergie libre molaire
 G : énergie libre
 K : constante d'équilibre
 k : coefficient d'interaction binaire

M : matrice Jacobienne ou son approximation
m : ligne de la matrice Jacobienne
N : nombre de constituant
P : pression - vecteur dérivant de δs
P* : tension de vapeur
T : température
V : volume
x : fraction molaire liquide
y : fraction molaire vapeur
Z : facteur de compressibilité - composition de
l'alimentation

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I-INTRODUCTION

L'extraction par fluides supercritiques est un procédé de séparation dans lequel le "solvant" est à une température et à une pression supérieures à ces coordonnées critiques.

De plus, le véritable intérêt des fluides supercritiques est lié à l'utilisation du dioxyde de carbone CO_2 , dont les coordonnées critiques ($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=73.8$ bar) permettent son emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions acceptables de 80 à 200 bar. Bon marché et abondant, le CO_2 présente en plus l'avantage décisif d'être non toxique, non combustible et naturel. Ce sera donc un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques, ..., où l'extraction et le fractionnement des molécules doivent être réalisés à des températures aussi proches que possible de l'ambiante pour éviter la dégradation thermique, et exigent l'élimination de toute trace de solvant chimique dont l'innocuité est toujours sujette à caution. [1]

Ainsi de nombreux procédés d'extraction par fluides supercritiques ont été réalisés à l'échelle laboratoire ou semi-industrielle. Cependant, la généralisation de l'extraction par fluides supercritiques se heurte à des problèmes d'ordre économique et théorique.

En effet, les installations hautes pressions sont fort onéreuses. Par ailleurs, la mise en oeuvre de modèles thermodynamiques et mathématiques qui permettent de prévoir les équilibres de phases en présence d'un fluide supercritique, est des plus ardues. De nombreux travaux de recherches allant dans ce sens sont en cours de par le monde.

Pendant cette dernière décennie, le calcul des procédés chimiques a connu un développement spectaculaire grâce à l'utilisation des microordinateurs puissants. Ainsi, en est-il résulté la parution de nombreux travaux décrivant les techniques d'informatique pour le calcul des procédés de séparation, comme la distillation, l'absorption et l'extraction.

Cependant, ces travaux ne traitent que de bilans thermiques et bilans matières; les équilibres de phases nécessaires étant généralement supposés connus. Il reste que de tels équilibres sont souvent méconnus, du moins dans les conditions particulières d'emploi des fluides supercritiques. Aussi, est-il nécessaire de les estimer de manière aussi précise que possible, à partir de quelques résultats expérimentaux disponibles et ce, quelle que soit leur nature. [2]

Dans ce travail, nous présenterons ^{La} ~~une~~ méthode d'estimation rapide, efficace et thermodynamiquement cohérente des équilibres de phases, en présence d'un solvant supercritique. [13]

Il convient donc tout d'abord de définir ce qu'est un fluide supercritique.

DEFINITION D'UN FLUIDE SUPERCRITIQUE [3]

Les corps purs présentent un état dit "critique", alors qu'ils peuvent se trouver sous formes liquide et gazeuse à une température et à une pression inférieures à la température " T_c " et à la pression " P_c " critiques; une seule phase existe lorsque la pression et la température sont supérieures à ces coordonnées critiques. Le fluide est alors dit supercritique.

Les figures (1) et (2) présentent les courbes d'équilibre classiques relatives à un corps pur. On comprend dès lors, à l'aide de ces figures, l'intérêt d'utiliser les fluides dans leur état supercritique. En effet, de par leur masse volumique élevée, ils se comportent comme d'excellents solvants, alors qu'après une détente isotherme, ils ne présentent plus qu'un pouvoir solvant quasiment nul, redevenant des gaz classiques avec de faibles masses volumiques. Dès lors, il est aisé d'observer que la séparation solvant-extrait sera beaucoup plus simple qu'avec un solvant liquide classique.

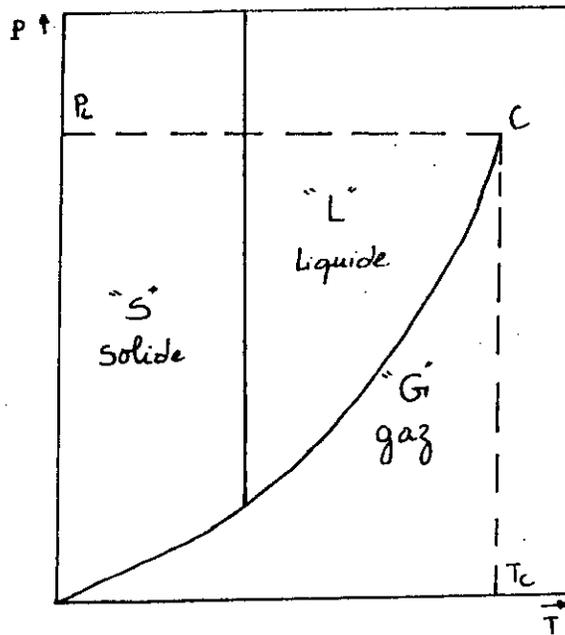


Figure 1

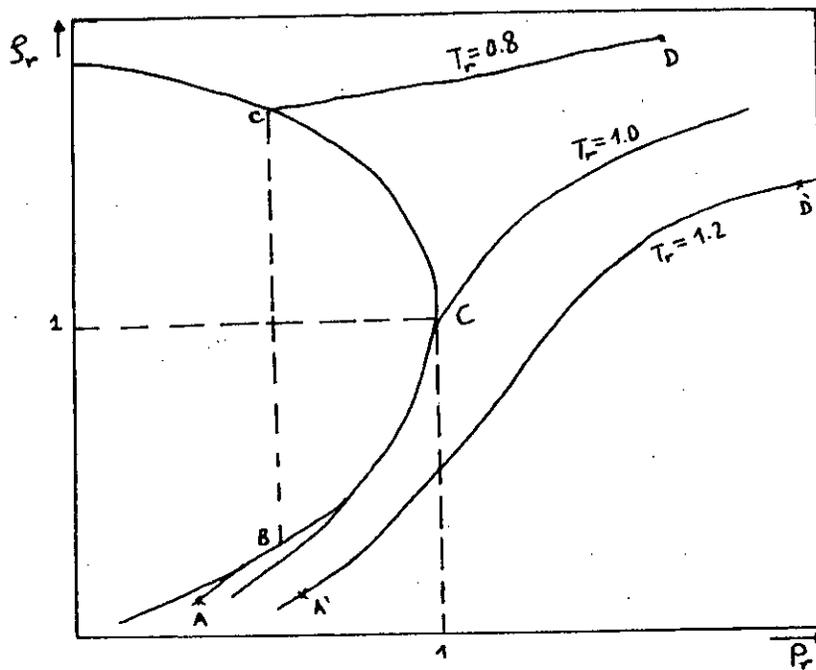


Figure 2

figures (1) et (2): diagrammes de de phase pour un corps pur
 P_c : pression critique T_c : température critique
 C : point critique ρ_r : masse volumique réduite
 P_r : pression réduite P/P_c T_r : température réduite T/T_c .

CHAPITRE II

NOTIONS THERMODYNAMIQUES DE BASE

II-NOTIONS THERMODYNAMIQUES DE BASE

L'extraction comme toute autre opération unitaire de séparation nécessite la présence d'au moins deux phases de composition différente en équilibre.

L'équilibre et la composition de ces phases dépend de plusieurs variables telles que la température, la pression, la nature chimique et la concentration des substances dans le mélange.

De ce fait le but de la thermodynamique des équilibres de phase est d'établir les relations mathématiques entre différentes propriétés, en particulier la température, la pression et la composition pour prévoir les équilibres ou encore les décrire.

Ainsi, la thermodynamique des équilibres de phases est un sujet d'importance fondamentale pour bon nombre de sciences aussi bien physiques que biologiques. Afin d'envisager une extraction par les fluides supercritiques, la connaissance des équilibres de phases demeure d'une importance toute aussi capitale.

Ces données d'équilibre peuvent être obtenues de deux manières :

- soit expérimentalement, en établissant des diagrammes d'équilibre mais Cela s'avère plus coûteux d'une part, et d'autre part, l'information obtenue est plutôt d'ordre qualitatif dû à la discontinuité des points d'équilibres expérimentés.

- soit par les modèles mathématiques, méthode plus rapide et plus économique; cependant, l'information obtenue est moins fiable que celle expérimentale.

Aussi, la méthode la plus recommandée consiste à conjuguer l'expérience à la théorie, autrement dit, corréler les données expérimentales par les équations appropriées. [4]

Mais auparavant, rappelons quelques définitions de base.

II.A-DEFINITIONS

II.A.1-LE POTENTIEL CHIMIQUE (μ_i)

Le potentiel chimique (μ_i) est la grandeur molaire partielle relative à la grandeur thermodynamique extensive (G) ou enthalpie libre de Gibbs [5] et s'écrit :

$$\mu_i = (G/n_i)_{T,P,n} = g_i \quad (\text{II.1})$$

avec

G: enthalpie libre de Gibbs du mélange

n_i : nombre de moles du constituant i

T: température du mélange

P: pression du mélange

g_i : enthalpie libre molaire partielle du constituant i dans le mélange ou encore grandeur spécifique molaire partielle relative à (G).

Le potentiel chimique peut être considéré comme le facteur de tension qui règle les variations de compositions.

La notion de potentiel chimique est essentielle, car elle permet d'évaluer la "force" qui pousse la matière à passer d'une phase à une autre.

II.A.2-LA FUGACITE (f)

Introduite par Lewis, la fugacité f est une grandeur dérivée du potentiel chimique; elle exprime la tendance d'un soluté à s'échapper d'une solution.

La fugacité f d'un corps pur [5] est définie par la relation:

$$dg_T = RT \, d \ln f \quad (II.2)$$

avec g_T : énergie molaire libre à température T

R : constante des gaz parfaits

T : température

Tout En gardant les mêmes propriétés fondamentales que le potentièl chimique, la fugacité f présente l'avantage d'avoir la dimension d'une pression en phase vapeur et celle d'une tension de vapeur en phase liquide.

II.A.3- LE COEFFICIENT DE FUGACITE (ϕ_i)

Le coefficient de fugacité noté (ϕ_i) d'un constituant i [5] est définie comme étant le rapport entre la fugacité du constituant i en phase vapeur et sa pression partielle

$$P_i = P \cdot Y_i$$

$$\phi_i = \frac{f_i^V(T, P, Y_i)}{PY_i} \quad (\text{II.3})$$

avec

ϕ_i : coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur

f_i^V : fugacité du constituant i en phase vapeur

P : pression totale du mélange

T : température de mélange

Y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

Les équations d'etat permettent d'établir la relation entre la fugacité d'un constituant dans une phase donnée et les propriétés de cette dernière.

II.A.4- ACTIVITE D'UN CONSTITUANT (a_i)

L'activité a_i d'un constituant i est définie comme étant le rapport de la fugacité f_i du constituant i dans le mélange, à la température T et à la pression P du mélange, et de sa fugacité prise dans un état de référence donné $f_i(\text{ref})$. [6]

$$a_i = \frac{f_i(T, P)}{f_i(\text{ref})} \quad (\text{II.4})$$

à partir des équations (II.3) et (II.4) découle l'expression suivante de l'enthalpie libre molaire partielle g_i du constituant i dans le mélange [6].

$$g_i = g_i(\text{ref}) + RT \ln(a_i) \quad (\text{II.5})$$

avec

g_i : enthalpie libre molaire

$g_i(\text{ref})$: enthalpie libre molaire partielle à l'état de référence.

R : constante des gaz parfaits.

T : température de mélange.

a_i : activité du constituant i

L'on remarquera qu'à pression et température constantes, le choix de l'état de référence peut porter sur le corps pur stable ou le corps pur dans le même état que la solution ou bien, sur le corps pris dans un état de dilution infinie.

II.A.5- COEFFICIENT D'ACTIVITE D'UN CONSTITUANT (γ_i)

Le coefficient d'activité d'un constituant i noté γ_i est défini comme étant le rapport de l'activité a_i à la fraction molaire x_i du constituant i dans la phase liquide. Ce coefficient permet d'évaluer les déviations par rapport à l'idéalité [6]:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{II.6})$$

avec:

γ_i : coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide.

a_i : activité du constituant i .

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

Il est possible également de démontrer [6] que γ_i s'écrit en fonction des fugacités f_i et f_i^{ref} selon la relation:

$$\gamma_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i f_i^{ref}(T, P, x_i)} \quad (II.7)$$

où f_i désigne la fugacité du constituant i dans le mélange à la température T et à la pression P du mélange, et f_i^{ref} la fugacité du même constituant i dans le mélange dans un état de référence à température T et pression P du mélange.

II.A.6- RELATION DE GIBBS-DUHEM

Dans un mélange les coefficients d'activité γ_i ne sont pas indépendants, mais ils sont reliés par l'équation différentielle suivante [7] :

$$x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_j} \right)_{T,P} \quad (II.8)$$

En pratique, cette équation s'exprime mieux, à travers le concept de l'enthalpie d'excès, par l'équation de Gibbs-Duhem, celle-ci s'écrit pour un mélange à i constituants [7]:

$$\sum_I^n x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (II.9)$$

II.B- CONDITION D'EQUILIBRE ENTRE PHASES.

Le calcul des équilibres entre phases de systèmes à constituants multiples est basé sur le concept de potentiel chimique μ_i . Gibbs démontra [8] qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont, comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence. Ainsi à l'équilibre on écrira :

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (\text{II.10})$$

Cependant dans la pratique, les fugacités sont préférentiellement utilisées et les conditions d'équilibre entre deux phases s'écrivent donc :

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (\text{II.11})$$

où $f_i^{(j)}$ désigne la fugacité du constituant i dans la phase j .

En explicitant les fugacités d'un constituant i dans chacune des phases, il est possible d'atteindre le coefficient d'équilibre K_i entre phases. Prenons l'exemple d'un équilibre liquide-vapeur.

La fugacité d'un constituant i dans la phase vapeur s'écrit [8]:

$$f^V = P y_i \phi_i^V \quad (\text{II.12})$$

où ϕ_i^V est le coefficient de fugacité.

En désignant par ϕ_i^* le coefficient de fugacité du constituant i pur liquide à la pression P et la température T de mélange (état de référence), et par γ_i le coefficient

d'activité de ce même constituant dans le mélange l'expression de fugacité liquide de i pourra s'écrire comme suit [8] :

$$f_i^l = P \gamma_i x_i \phi_i^* \quad (\text{II.13})$$

A l'équilibre, l'égalité des fugacités :

$$P y_i \phi_i^v = P \gamma_i x_i \phi_i^* \quad (\text{II.14})$$

conduira à la relation donnant le coefficient d'équilibre K_i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \phi_i^*}{\phi_i^v} \quad (\text{II.15})$$

Il reste que le terme défini comme coefficient de fugacité du corps pur liquide ϕ_i^* , à la température T et à la pression P du mélange, peut se calculer à l'aide de la relation suivante [8]:

$$\phi_i^* = P_i^s \phi_i^{*s} \exp\left[\frac{V_i^{*L}(P - P_i^s)}{RT}\right] \quad (\text{II.16})$$

où P_i^s désigne la tension de vapeur du constituant i , ϕ_i^{*s} le coefficient de fugacité du constituant i pur à la saturation, et V_i^{*L} le volume du constituant i pur liquide à la température T et pression P du mélange.

Le facteur :

$$\exp\left[\frac{1}{RT} \int_{P_f^s}^P V_i^{*L} dP\right]$$

est appelé corrélation de POYINTING

En admettant que la phase liquide soit incompressible, et en substituant l'expression de Φ_i^* dans l'équation précédente (II.15), le coefficient d'équilibre K_i s'écrira :

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^s \Phi_i^{*s} \exp\left(\frac{V_i^{*L}(P-P_i^s)}{RT}\right)}{\Phi_i^V} \quad (\text{II.17})$$

Rappelons à présent, comment déterminer les fugacités, avant de les utiliser dans le cas d'équilibre liquide-vapeur haute pression.

II.C- CALCUL DES FUGACITES

II.C.1- en phase vapeur

Le calcul porte en fait sur le coefficient de fugacité.

A température constante T, nous pouvons écrire [8] :

$$dg_r = v dp = RT d \ln f \quad (II.17)$$

Et dans le cas du gaz parfait :

$$dg^* = v^* dp = RT d \ln P \quad (II.18)$$

En retranchant membre à membre ces deux équations, il vient que:

$$d(g - g^*) = (v - v^*) dp = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (II.19)$$

En intégrant entre 0 et P, nous obtenons :

$$g(T, P) - g^*(T, P) = RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (v - v^*) dP. \quad (II.20)$$

ou encore

$$f = P \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{v - v^*}{RT} dP \right] \quad (II.21)$$

Si le comportement du fluide réel est exprimé à l'aide du facteur de compressibilité Z, les équations qui précèdent se mettent sous la forme [6] :

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (II.22)$$

Or, le facteur de compressibilité Z est généralement inférieur à un dans un très large intervalle de pression, il en est donc de même pour le coefficient de fugacité f/p .

II.C.2- En phase liquide.

En raison de la définition même de la fugacité, pour un équilibre liquide-vapeur on écrira [8] :

$$g^{Ls} = g^{Vs} \quad \text{ou} \quad f^{Ls} = f^{Vs} \quad (\text{II.23})$$

tenant compte de la relation (II.22), la relation (II.23) devient:

$$f^s = f^{Vs} = f^{Ls} = P^s \cdot \exp\left[\int_0^{P^s} \frac{v^V - v^*}{RT} dP\right] \quad (\text{II.25})$$

Si la pression P est supérieure à la tension de vapeur P^s , le liquide n'est plus en équilibre avec sa vapeur, qui du reste, n'est pas stable dans ces conditions, et l'on pourra écrire :

$$(d \ln f^L)_T = \frac{v^L dP}{RT} \quad (\text{II.26})$$

En intégrant cette relation entre la tension de vapeur (P^s) et la pression P considérée, on aura :

$$f^L = f^s \cdot \exp \left[\int_{p^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \quad (\text{II.27})$$

Où f^s désigne la fugacité du corps à l'équilibre, c'est à dire sous la pression P^s .

En reprenant l'expression (II.25) on peut écrire :

$$f^L = p^s \cdot \exp \left[\int_0^{p^s} \frac{v^V - v^s}{RT} dP \right] \cdot \exp \left[\int_{p^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \quad (\text{II.28})$$

Comme le liquide est incompressible [8] :

$$f^L = f^s \cdot \exp \frac{v^L (p - p^s)}{RT} \quad (\text{II.29})$$

certain auteurs rapportent la fugacité des liquides à une pression de référence, égale à zéro par exemple, en écrivant l'expression (II.21) sous la forme :

$$(f^L)_{p=0} = p \cdot \exp \left[\int_0^P \frac{(v^V - v^s) - v^L}{RT} dP \right] \quad (\text{II.30})$$

II.D - DIAGRAMMES DE PHASES AYANT UN CONSTITUANT A L'ETAT SUPERCRITIQUE. [4]

Il est indéniable que la conception ou la mise en oeuvre d'un procédé de séparation exige la connaissance du diagramme de phases du système considéré.

Concernant l'extraction par les fluides supercritiques, ceci dépend de notre capacité et habilité à interpréter les informations expérimentales obtenues au laboratoire

Evidemment, pour l'extraction avec les fluides supercritiques les régions les plus importantes du diagramme (P-T-X) sont les régions où deux ou plusieurs phases coexistent

DIAGRAMMES DE PHASES POUR LES MELANGES TERNAIRES

Malheureusement, le nombre de diagrammes de phases ternaires rapportés par la littérature et dont l'un des composés est un fluide supercritique, est insuffisant relativement aux diagrammes de phases ternaires étudiés aux basses pressions.

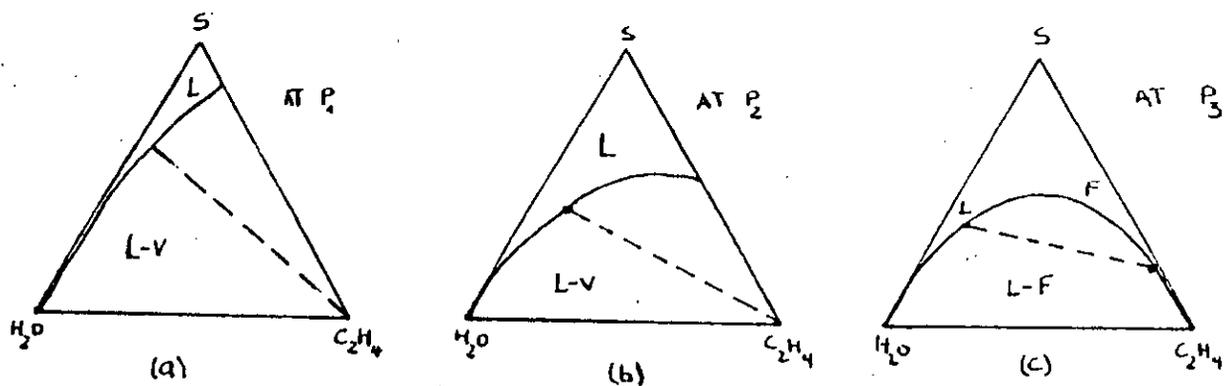
Ils ont été classés en trois types : cette classification est basée sur l'apparition de régions liquide - liquide (LLV) dans un mélange ternaire.

* TYPE I (ex. : ethanol-eau-co₂)

Le comportement des phases dans un système de type I est illustré dans la figure [3]. Les trois diagrammes de cette figure représentent les mélanges à une température fixe légèrement supérieure à la température critique de l'éthylène.

La caractéristique fondamentale des diagrammes de phases ternaires de type I est l'absence de régions d'immiscibilité liquide - liquide - vapeur (LLV).

Pour le système de type I : eau - matière organique - éthylène (figure [3]), on constate que l'eau et l'éthylène demeurent complètement immiscibles quelque soit la pression. Cependant, à mesure que cette dernière augmente, la solubilité de la matière organique dans l'éthylène s'affirme encore plus pour qu'ils deviennent enfin miscibles en toutes proportions



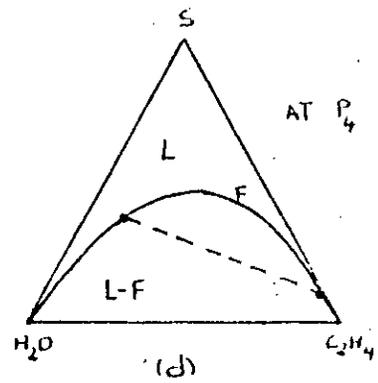
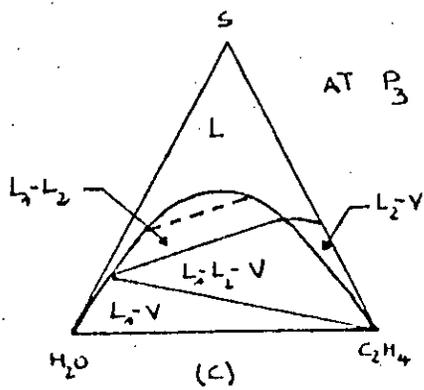
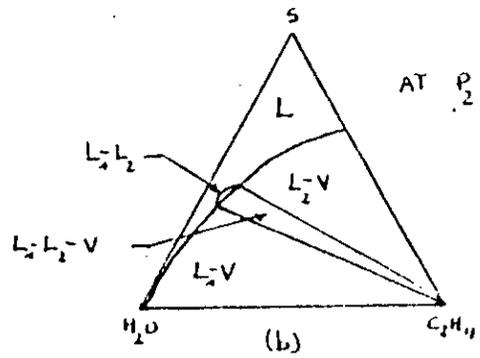
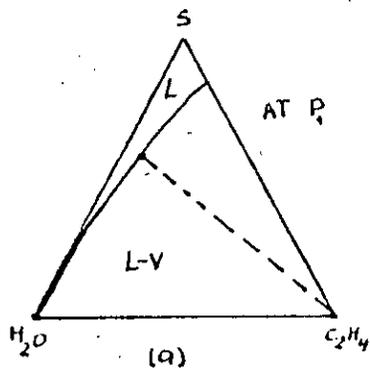
$$P_3 > P_2 > P_1$$

Figure [3] : Diagrammes des phases des systèmes ternaires de type I.

* TYPE II (ex. : n-propanol - eau - éthylène)

A pression atmosphérique, le comportement des phases illustré dans la figure [4.a], est exactement similaire à celui décrit pour le type I. Cependant lorsqu'on augmente la pression à P_2 , légèrement en dessous de la pression critique de l'éthylène, une région de miscibilité des constituants du ternaire apparaît formant ainsi deux régions; une région liquide - liquide (LL), et une région liquide - liquide - vapeur (LLV). Notons que souvent, les lignes délimitant la région LL, sont parallèles à l'axe eau - matière organique et que dans ce cas la sélectivité prend des valeurs très supérieures à 1.0 ce qu'indique qu'une très bonne séparation du composé organique de l'eau peut être réalisée dans ces conditions. A l'intérieur de la région (LLV), la composition des trois phases en équilibre est invariante. Lorsque la pression augmente davantage (figure [4.c]), les régions LL et LLV s'étendent considérablement augmentant ainsi les valeurs de la sélectivité. Quand la pression devient encore plus grande, le comportement redevient identique à celui du type I [à la même pression comme l'indique la figure [4.d]].

De nombreux systèmes ont été étudiés de ce type et rapportés dans la littérature notamment par Paulaitis Kander et Di Andreth 1984 .



Figure[4] : Diagramme de phases des systèmes ternaires de type II

* TYPE III :

La caractéristique fondamentale du système du type III réside dans le fait que la région de miscibilité des trois constituants rencontre l'axe du binaire eau - composé organique. A pression atmosphérique, le mélange binaire eau - composé organique montre déjà une région d'immiscibilité (LL) (voir figure [5.a]) d'où une très large région LLV dans ce type de diagramme. Lorsque la pression augmente, la région LL eau - composé organique s'étend (voir figure [5.b]) davantage; quand elle dépasse la pression critique du binaire éthylène - composé organique il n'y aura qu'une seule courbe de solubilité liquide - fluide. Cette courbe de solubilité coupe l'axe eau - composé organique en deux lieux comme indiqué sur la figure [5.c].

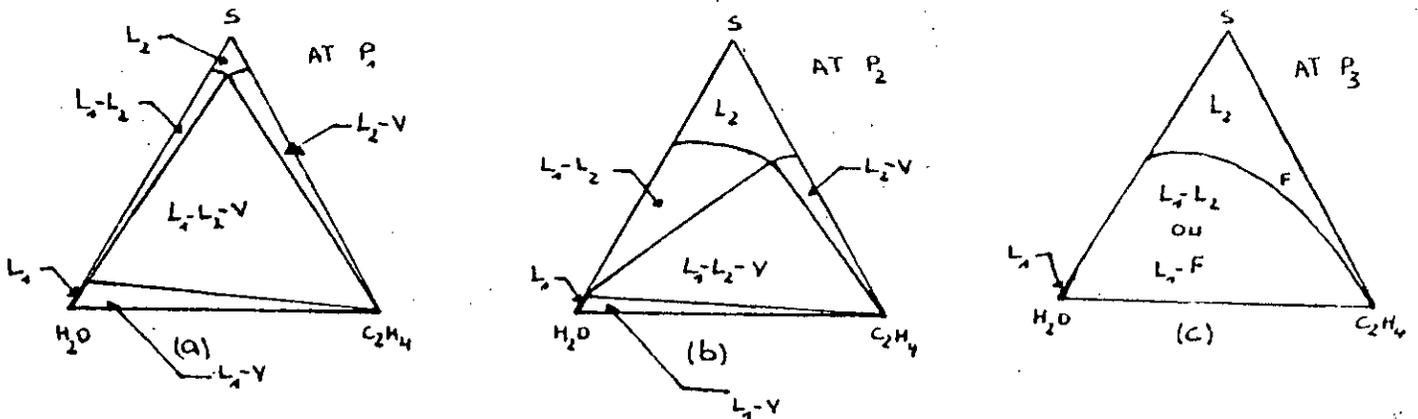


Figure [5] : Diagramme de phase d'un système ternaire de type III.

II.E- L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR HAUTE PRESSION A PARTIR D'UNE EQUATION D'ETAT.

Le concept d'activité et coefficient d'activité est très important dans le domaine des équilibres liquide-vapeur. Cependant il est possible de s'en passer lorsqu'une équation d'état décrit les deux phases vapeur et liquide en même temps.

L'application d'une équation d'état pour le calcul des équilibres liquide-vapeur fut introduite dès la fin du siècle dernier par VAN DER WAALS en 1873.

Soit une équation d'état de la forme

$$P = f(T, V_T, n_1, n_2, \dots) \quad (\text{II.31})$$

avec : V_T : volume total occupé par n_1 moles du constituant 1, n_2 moles du constituant 2.

Supposons que f décrive aussi bien la phase liquide que la phase vapeur, la fugacité f_i^v du composé i dans la phase vapeur pourra s'écrire [9]:

$$RTLn f_i^v = \int_{v_i^v}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dv_T - RTLn \frac{v_i^v}{y_i RT} \quad (\text{II.32})$$

De la même manière, la fugacité f_i^l du composé i dans la phase liquide sera donnée par la relation [9] :

$$RTLn f_i^L = \int_{V_T^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RTLn \frac{V^L}{x_i RT} \quad (II.33)$$

avec : V_T^V : Volume total de la phase vapeur.

V_T^L : volume total de la phase liquide.

Notons que le calcul des équilibres liquide-vapeur ne peut être réalisé en pratique qu'à l'aide d'un calcul informatique.

Explications à présent les différentes équations d'état auxquelles seront associées les règles de mélange et les expressions des coefficients de fugacité.

CHAPITRE III

LES EQUATIONS D'ETAT

LES REGLES DE MELANGE

ET

LES EXPRESSIONS DU

COEFFICIENT DE

FUGACITE

III-LES EQUATIONS D'ETAT-LES REGLES DE MELANGE ET LES EXPRESSIONS DU COEFFICIENT DE FUGACITE

Les équations d'état connaissent une évolution sans cesse croissante depuis l'équation empirique de Van der Waals. Initialement développées pour décrire les corps purs, elles ont été étendues aux systèmes non conventionnels comme les mélanges en combinant les règles de mélange et les expressions du coefficient de fugacité.

III.A-LES EQUATIONS D'ETAT

III.A.1-EQUATION D'ETAT DE REDLICH-KWONG(1949) [11]

L'équation d'état de Redlich-Kwong peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b_1} - \frac{a_1}{v(v+b_1)} \quad (\text{III.1})$$

avec :

$$a_1 = \left[0.42748 \frac{(RT_{c1})^2}{P_{c1}} \right] \cdot \alpha(t_{r1}) \quad (\text{III.2})$$

$$b_1 = 0.08664 \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} \quad (\text{III.3})$$

où R: constante des gaz parfaits

P_{c1} : pression critique du constituant i

T_{c1} : température critique du constituant i

T_{r1} : température réduite du constituant i

Plusieurs corrélations existent pour le calcul du terme $\alpha(T_r)$, qui exprime une certaine dépendance vis-à-vis de la température. Ce sont les corrélations de Redlich-Kwong; de Wilson et de Soave.

a. CORRELATION DE REDLICH-KWONG(1949) [11]

$$\alpha(T_{r_i}) = \frac{1}{\sqrt{T_{r_i}}} \quad (\text{III.4})$$

b. CORRELATION DE WILSON(1966) [12]

$$\alpha(T_{r_i}) = T_{r_i} [1 + (1.57 + 1.62\omega_{a_i})(T_{r_i}^{-1} - 1)] \quad (\text{III.5})$$

où ω_{a_i} désigne le facteur acentrique du constituant i

c. CORRELATION DE SOAVE(1972) [10]

$$\alpha(T_{r_i}) = [1 + (0.48 + 1.574\omega_{a_i} - 0.176\omega_{a_i}^2)(1 - T_{r_i}^{0.5})]^2 \quad (\text{III.6})$$

Par ailleurs, l'équation (III.1) peut s'exprimer sous sa forme polynomiale en fonction de facteur de compressibilité Z comme suit:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \times Z - A \times B = 0 \quad (\text{III.7})$$

avec :

$$A = \frac{a \times P}{R^2 \times T^2} \quad (\text{III.8})$$

$$B = \frac{b \times P}{R \times T} \quad (\text{III.9})$$

Il faut noter que le calcul de a et b est fonction de la règle de mélange choisie.

III.A.2-EQUATION D'ETAT DE BENEDICT-WEBB-RUBIN-STARLING [12]

Cette équation a été proposée en 1940, par Benedict-Webb-Rubin; puis Starling la modifia en 1972. Cette dernière s'écrit :

$$\begin{aligned}
P = & \rho RT + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \rho^2 \\
& + (bRT - a - \frac{d}{T}) \rho^3 + \alpha (a + \frac{d}{T}) \rho^6 + \\
& c \frac{\rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2}
\end{aligned} \tag{III.10}$$

avec respectivement : $\rho = \frac{1}{V}$: la densité molaire

$$B_{01} = (0.44369 + 0.115449\omega_{01})V_{01} \tag{III.11}$$

$$A_{01} = (1.28438 - 0.920731\omega_{01})RT_{01}V_{01} \tag{III.12}$$

$$C_{01} = (0.356306 + 1.70871\omega_{01})RT_{01}^3V_{01} \tag{III.13}$$

$$D_{01} = (0.0307452 - 0.179433\omega_{01})RT_{01}^4V_{01} \tag{III.14}$$

$$E_{01} = (0.00645 - 0.022143\omega_{01}\exp(-3.8\omega_{01}))RT_{01}^5V_{01} \tag{III.15}$$

$$b_1 = (0.528629 + 0.349261\omega_{01})V_{01}^2 \tag{III.16}$$

$$a_1 = (0.484011 + 0.754130\omega_{01})RT_{01}V_{01}^2 \tag{III.17}$$

$$d_1 = (0.0732828 - 0.463492\omega_{01})RT_{01}^2V_{01}^2 \tag{III.18}$$

$$\alpha_1 = (0.0705233 - 0.044448\omega_{01})V_{01}^3 \tag{III.19}$$

$$c_1 = (0.504087 + 1.32245\omega_{01})RT_{01}^3V_{01}^2 \tag{III.20}$$

$$\gamma_1 = (0.544979 - 0.270896\omega_{01})V_{01}^2 \tag{III.21}$$

III.A.3- EQUATION D'ETAT DE LEE-ERBAR-EDMISTER (1973) [12]

Ces trois auteurs proposèrent en 1973, une équation d'état sous sa forme cubique; applicable seulement à la phase vapeur, elle s'écrit:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} + \frac{bc}{V(V-b)(V+b)} \tag{III.22}$$

Les trois paramètres a, b et c sont déterminés non seulement par les caractéristiques du point critique mais aussi à l'aide des données enthalpiques et du diagramme P-V-T de la phase vapeur.

$$\begin{aligned}
a_i = & \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} [0.246105 \\
& + 0.02869\omega_{ai} - (0.037472 + 0.149687\omega_{ai}) T_{ri} \\
& + (0.16406 + 0.023727\omega_{ai}) T_{ri}^{-1} \\
& + (0.04937 + 0.132433\omega_{ai}) T_{ri}^{-2}]
\end{aligned}
\tag{III.23}$$

$$b_i = \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0.086313 + 0.002\omega_{ai})
\tag{III.24}$$

$$\begin{aligned}
c_i = & \frac{(RT_{ci})}{P_{ci}} [(0.451169 + 0.00948\omega_{ai}) T_{ri} \\
& + (0.387082 + 0.078842\omega_{ai}) T_{ri}^{-2}]
\end{aligned}
\tag{III.25}$$

III.A.4-EQUATION D'ETAT DE PENG-ROBINSON (1976) [13]

En 1976, Peng et Robinson modifièrent l'équation initiale de Redlich-Kwong en proposant le développement suivant :

$$P = \frac{RT}{V-b_i} - \frac{a_i}{v^2 + 2b_iv - b_i^2}
\tag{III.26}$$

avec :

$$a_i = (0.457235 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}) \alpha(T_{ri})
\tag{III.27}$$

$$\text{et } b_i = 0.077796 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{III.28})$$

En posant :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{III.29})$$

$$\text{et } B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{III.30})$$

l'équation de Peng-Robinson prend la forme polynomiale suivante :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (\text{III.31})$$

Notons que a et b dans les équations (III.29) et (III.30) tiennent compte de la règle de mélange adoptée .

Pour le calcul de $\alpha(t_i)$ plusieurs corrélations ont été proposées.
1-CORRELATION DE PENG-ROBINSON [13]

$$\alpha(T_{r_i}) = [1+k(1-\sqrt{T_{r_i}})]^2 \quad (\text{III.32})$$

avec :

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega_{a_i} - 0.26992\omega_{a_i}^2 \quad (\text{III.33})$$

2-CORRELATION DE GRABOSKI ET DAUBERT [4]

Pour $T_r > 2.5$

$$\alpha(T_{r_i}) = 1.202 \exp(-0.30228T_{r_i}) \quad (\text{III.34})$$

3-CORRELATION D'ELTWATY ET PRAUSNITZ [4]

$$\alpha(T_{r_i}) = [1+k(1-\sqrt{T_{r_i}})]^2 \quad \text{si } T_{r_i} < 1 \quad (\text{III.35})$$

$$\alpha(T_{r_i}) = \exp[2k(1-\sqrt{T_{r_i}})] \quad \text{si } T_{r_i} > 1 \quad (\text{III.36})$$

avec :

$$k = 0.48508 + 1.5517\omega_{a_i} - 0.15613\omega_{a_i}^2 \quad (\text{III.37})$$

III.A.5- EQUATION D'ETAT DE HARMENS-KNAPP (1980) [12]

Une meilleure équation d'état cubique fut proposée par Harmens et Knapp en 1980, qui modifièrent les équations de Soave et Peng-Robinson en introduisant un autre paramètre c et en utilisant pour $\alpha(T_{r_i})$ une corrélation couvrant un large domaine de température. Par ailleurs cette équation prend la forme de celle de R-K ou de Soave pour $c=1$ et celle de P-R quand $c=2$.

Celle-ci s'écrit donc :

$$P = \frac{RT}{V-b_i} - \frac{a_i}{V^2 + b_i c_i V - (c_i - 1) b_i^2} \quad (\text{III.38})$$

avec :

$$a_i = 0.457235 \frac{RT_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha(T_{r_i}) \quad (\text{III.39})$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{III.40})$$

$$C_i = 1 + \frac{1-3\xi}{\beta\xi} \quad (\text{III.41})$$

β est obtenu en résolvant l'équation:

$$\beta^3 - \beta^2 \left(\frac{2}{\xi} - 3 \right) + 3\beta - 1 = 0 \quad (\text{III.42})$$

où ξ est donné par la formule suivante:

$$\xi = 0.3211 - 0.08\omega_{a_i} + 0.0384\omega_{a_i}^2 \quad (\text{III.43})$$

Pour le calcul de $\alpha(T_r)$ les auteurs présentent la corrélation suivante:

$$\alpha(T_{r_i}) = \left[1 + A(1 - T_{r_i}^{0.5}) + B \left(1 - \frac{1}{T_{r_i}} \right) \right]^2 \quad (\text{III.44})$$

avec, pour

$$\omega_{a_i} \leq 0.2$$

A et B sont donnés par les équations suivantes:

$$A = 0.50 + 0.27767\omega_{a_i} + 2.17225\omega_{a_i}^2 \quad (\text{III.45})$$

$$B = -0.022 + 0.338\omega_{a_i} - 0.845\omega_{a_i}^2 \quad (\text{III.46})$$

et pour

$$\omega_{a_i} \geq 0.2$$

A et B sont donnés par les équations suivantes:

$$A = 0.41311 + 1.14657\omega_{a_i} \quad (\text{III.47})$$

$$B = 0.0118 \quad (\text{III.48})$$

III.A.6- EQUATION D'ETAT DE PATEL-TEJA (1981) [4]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (\text{III.49})$$

avec

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{III.50})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.51})$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.52})$$

où :

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1-2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\xi_c \quad (\text{III.53})$$

$$\Omega_b^3 + (2-3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (\text{III.54})$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c \quad (\text{III.55})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{III.56})$$

où ξ_c et F dépendent uniquement de la substance pure considérée.

III.B- LES REGLES DE MELANGE ET LES EXPRESSIONS DU COEFFICIENT DE FUGACITE Φ_i .

Le calcul du coefficient de fugacité Φ_i d'un constituant i donné dans une phase dépend à la fois de l'équation d'état et de la règle de mélange préconisées.

Rappelons que toutes les expressions donnant le coefficient de fugacité Φ_i dérivent des équations (II.31) et (II.32).

Nous donnerons donc dans ce qui suit les expressions de Φ_i obtenues en utilisant chacune des équations d'état précédemment décrites.

III.B.1- EQUATION D'ETAT DE REDLICH-KWONG-SOAVE [11]

En adoptant les règles de mélange suivantes:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (III.57)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (III.58)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \times (1 - k_{ij}) \quad (III.59)$$

où k_{ij} est le coefficient d'interaction binaire entre i-j, l'équation (II.23) donnant le coefficient de fugacité Φ_i s'écrira [11,14]:

$$\ln(\Phi_i) = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left(\bar{a}_i - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (III.60)$$

avec

$$\bar{a}_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_j x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (III.61)$$

III.B.2- EQUATION D'ETAT BENEDICT-WEBB-RUBIN-STARLING [12]

Les règles de mélange adoptées pour le calcul de l'expression de coefficient de fugacité Φ_i sont les suivantes :

$$B_0 = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \quad (\text{III.62})$$

$$A_0 = \sum_I \sum_J x_I x_J (A_{0i} A_{0j})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.63})$$

$$C_0 = \sum_I \sum_J x_I x_J (C_{0i} C_{0j})^{0.5} (1 - k_{ij})^3 \quad (\text{III.64})$$

$$\gamma = \left[\sum_I x_i \gamma_i^{0.5} \right]^3 \quad (\text{III.65})$$

$$b = \left[\sum_I x_i b_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (\text{III.66})$$

$$a = \left[\sum_I x_i a_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (\text{III.67})$$

$$\alpha = \left[\sum_I x_i \alpha_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (\text{III.68})$$

$$c = \left[\sum_I x_i c_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (\text{III.69})$$

$$D_0 = \sum_I \sum_J x_I x_J (D_{0i} D_{0j})^{0.5} (1 - k_{ij})^4 \quad (\text{III.70})$$

$$d = \left[\sum_I x_i d_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (\text{III.71})$$

$$E_0 = \sum_I \sum_J x_I x_J (E_{0i} E_{0j})^{0.5} (1 - k_{ij})^5 \quad (\text{III.72})$$

l'expression du coefficient de fugacité Φ_i sera donc:

$$\begin{aligned}
RT \ln(\phi_i) = & -RT \ln(Z) + \rho (B_0 + B_{0i}) RT + \\
2\rho \sum_j x_j [& -(A_{0j} A_{0i})^{0.5} (1 - k_{ij}) - \frac{(C_{0j} C_{0i})^{0.5}}{T^2} (1 - k_{ij})^3 + \\
& \frac{(D_{0j} D_{0i})^{0.5}}{T^3} (1 - k_{ij})^4 - \frac{(E_{0i} E_{0j})^{0.5}}{T^4} (1 - k_{ij})^5] + \\
& \frac{\rho^2}{2} [3 (b^2 b_i)^{\frac{1}{3}} RT - 3 (a^2 a_i)^{\frac{1}{3}} - 3 \frac{(d^2 d_i)^{\frac{1}{3}}}{T}] + \\
& \alpha \frac{\rho^5}{5} [3 (a^2 a_i)^{\frac{1}{3}} + 3 \frac{(d^2 d_i)^{\frac{1}{3}}}{T}] + \\
& 3 \frac{\rho^5}{5} (a + \frac{d}{T}) (\alpha^2 \alpha_i)^{\frac{1}{3}} + \\
3 (c^2 c_i)^{\frac{1}{3}} & \frac{\rho^2}{T^2} [\frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2}] - \\
\frac{2c}{\gamma T^2} (\frac{\gamma_i}{\gamma})^{\frac{1}{2}} & \{ 1 - \exp(-\gamma \rho^2) [1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4] \}
\end{aligned} \tag{III.73}$$

III.B.3- EQUATION D'ETAT LEE-ERBAR-EDMISTER [12]

En adoptant les règles de mélange suivantes:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} \alpha_{ij} \tag{III.74}$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j (c_i c_j)^{0.5} \beta_{ij} \tag{III.75}$$

$$\text{ou } \beta_{ij} = \left[\frac{2 (T_{c_i} T_{c_j})^{0.5}}{T_{c_i} + T_{c_j}} \right]^{m_1} \tag{III.76}$$

$$\text{et } \alpha_{ij} = \beta_{ij}^{m_2} \tag{III.76}$$

avec m_1 et m_2 donnés dans le tableau [1].

Tableau [1]: valeurs pour quelques constituants des coefficients m_1 et m_2 intervenant dans les relations (III.76) et (III.77)

	H ₂	CO ₂	CH ₄ et N ₂	Hydrocarbures et H ₂ S
m_1	0.3	-2.0	-2.0	0
m_2	1.1	-0.8	0	0

le coefficient de fugacité Φ_i s'écrit:

$$\ln\Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{bRT} \left[(2a_i - a \frac{b_i}{b} - bRT) \ln\left(1 - \frac{b}{V}\right) + \left(\frac{cb'_i}{2b} - c'_i \right) \ln\left(1 - \frac{b^2}{V^2}\right) \right] \quad (\text{III.78})$$

où :

$$a'_i = \sqrt{a_i} \sum_j y_j^{0.5} a_i^{0.5} \alpha_{ij} \quad (\text{III.79})$$

$$c'_i = \sqrt{c_i} \sum_j y_j c_j^{0.5} \beta_{ij} \quad (\text{III.80})$$

III.B.4- EQUATION D'ETAT PENG-ROBINSON [13]

En utilisant la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid [15], à savoir :

$$b = \sum_I x_I b_I \quad (\text{III.81})$$

$$a = \sum_I \sum_J x_I x_J a_{IJ} \quad (\text{III.82})$$

où:

$$a_{IJ} = (a_I a_J)^{0.5} [1 - K_{IJ} + (K_{IJ} - K_{JI}) x_I] \quad (\text{III.89})$$

L'expression du coefficient de fugacité Φ_i s'écrira comme suit:

$$\ln(\phi_i) = \frac{b_i}{b} \times (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{\bar{a}_i}{a} + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \times \ln \left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right) \quad (\text{III.84})$$

$$\text{ou} \quad \bar{a}_i = \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \quad (\text{III.85})$$

$$\text{et} \quad \frac{\bar{a}_i}{a} + 1 = \frac{1}{a} \left[\sum_k x_k (a_{ik} + a_{ki}) - \sum_I \sum_J x_I^2 x_J (K_{Ij} - K_{ji}) (a_I a_J)^{0.5} + x_i \sum_k x_k (K_{ik} - K_{ki}) (a_k a_i)^{0.5} \right] \quad (\text{III.86})$$

III.B.5- EQUATION D'ETAT PATEL-TEJA [4]

L'utilisation des règles de mélange suivantes:

$$a_m = \sum_I \sum_J x_I x_J a_{IJ} \quad (\text{III.87})$$

avec:

$$a_{IJ} = (1 - K_{IJ}) (a_I a_J)^{0.5} \quad (\text{III.88})$$

$$b_m = \sum_I x_I b_i \quad (\text{III.89})$$

$$c_m = \sum_I x_I c_i \quad (\text{III.90})$$

conduit à l'expression suivante du coefficient de fugacité ϕ_i du composé i dans le mélange :

$$\begin{aligned}
RT \ln(\phi_i) &= RT \ln\left(\frac{v}{v-b_m}\right) + \frac{b_i RT}{v-b_m} - RT \ln(Z) - \\
&\left[\frac{1}{\delta} \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{a_m}{\delta^2} \left\{ \left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right) - \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right\} \right] \ln\left(\frac{v-\alpha}{v-\beta}\right) \\
&\quad - \frac{a_m}{\delta} \left\{ \frac{1}{v-\alpha} \left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{v-\beta} \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right\} \quad (III.91)
\end{aligned}$$

$$\text{ou} : \quad \alpha = -\frac{(b_m + c_m - \delta)}{2} \quad (III.92)$$

$$\beta = -\frac{(b_m + c_m + \delta)}{2} \quad (III.93)$$

$$\delta = \{(b_m + c_m)^2 + 4b_m c_m\}^{\frac{1}{2}} \quad (III.94)$$

$$\left(\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \{b_i + c_i - \left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right)\} \quad (III.95)$$

$$\left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \{b_i + c_i + \left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right)\} \quad (III.96)$$

$$\left(\frac{\partial n \delta}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2\delta} \{(b_m + c_m)(b_i + c_i) + 2b_m c_i + 2b_i c_m\} \quad (III.97)$$

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = a^i + \sum_j x_j \frac{\eta_{ij} a_{ij} + \left(\sum_k x_k \eta_{ki} - \eta_{ij} \right) a^j}{\sum_k x_k \eta_{kj}} \quad (\text{III.98})$$

avec :

$$a^i = \sum_k x_{ki} a_{ki} = \frac{\sum_k x_k \eta_{ki} a_{ki}}{\sum_k x_k \eta_{ki}} \quad (\text{III.99})$$

$$\text{et } \eta_{ij} = \exp \left[- \frac{(\lambda_{ji} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{III.100})$$

où (λ_{ij}) représente les interactions d'énergie entre les molécules i et j avec :

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (\text{III.101})$$

CHAPITRE IV

MODELISATION DES EQUILIBRES

IV. MODELISATION DES EQUILIBRES

Jusqu'à un passé récent, l'utilisation des programmes de simulation, dans le domaine de l'extraction par fluide supercritique, se heurtait au manque de modèles permettant de rendre compte du comportement thermodynamique des composés polaires et supercritiques dans toute la zone fluide.

De récents travaux, portant sur le développement de nouvelles règles de mélange dans les équations d'état classiques, ont permis d'améliorer substantiellement la capacité des équations d'état à décrire les équilibres entre phases des mélanges asymétriques (fluide supercritique et constituants polaires). Ces travaux ont élargi le domaine de l'utilisation de l'ordinateur comme outil d'aide à la conception et à l'optimisation des procédés chimiques aux unités, telles que l'extraction fluide supercritique-liquide, qui mettent en jeu des mélanges de composés polaires complexes près du point critique d'un fluide. [16]

1. NECESSITE D'UN CALCUL FLASH.

Le calcul flash isotherme est le plus communément et voire même le plus important calcul utilisé dans les processus de simulation. En raison de la variété des processus chimiques, le calcul flash isotherme doit être en mesure de donner, pour une température et une pression données, les compositions soit pour un mélange gazeux et liquide ou pour un mélange liquide-vapeur.

La vitesse de convergence et la validité du résultat, sont les principaux critères pour le design d'un algorithme.

La majorité des difficultés sont rencontrées lors d'un calcul d'équilibre de phase pour les mélange fortement non idéaux et particulièrement au voisinage des points critiques.

Dans ce cas, les algorithmes classiques tels que la méthode des substitutions successives, ont une convergence très lente, et il est assez peu probable qu'un calcul flash utilisant la méthode globale de Newton-Raphson ou celle appelée Quasi-Newton puisse converger vers à la solution triviale (deux phases identiques, et toutes les constantes d'équilibre égales à l'unité) à moins qu'une procédure initiale ne soit utilisée. [17]

IV.B- MODELE MATHEMATIQUE

Les équations de base décrivant le comportement à l'état stable d'un système de phases isotherme sont générées à partir du bilan matière tout en tenant compte des contraintes imposées par les relations d'équilibre. [18]

Ainsi le bilan matière global s'écrit :

$$F = V + L \quad (IV.1)$$

et le bilan matière relatif au composé i :

$$FZ_i = Vy_i + Lx_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (IV.2)$$

Où F désigne l'alimentation, V le volume de la phase vapeur, L le volume de la phase liquide et x_i , y_i , z_i , les compositions du liquide, vapeur et l'alimentation respectivement.

En combinant les équations (IV.1) et (IV.2) on obtient :

$$g_i = \left(1 - \frac{V}{F}\right) x_i + \frac{V}{F} y_i - z_i = 0 \quad (i=1, \dots, n) \quad (IV.3)$$

en posant $V/F = \omega$, l'équation (IV.3) devient :

$$g_i = (1 - \omega)x_i + \omega y_i - z_i = 0 \quad (i=1, \dots, n) \quad (IV.4)$$

Ecrivons à présent l'équation d'équilibre pour un constituant i :

$$h_i = y_i - K_i x_i = 0 \quad (i=1, \dots, n) \quad (IV.5)$$

Les équations (IV.4) et (IV.5) doivent être satisfaites pour chaque constituant i du système dans les différentes phases.

Ces équations constituent un système algébrique non linéaire de $(2N)$ équations avec $(2N + 1)$ variables inconnues qui sont :

ω , x_i et y_i , par ailleurs, Les variables dépendantes sont :

La fraction molaire de l'alimentation Z_i , la température (T) et la pression (P).

Afin que le problème soit proprement formulé, il convient d'ajouter la contrainte suivante :

$$d = \sum_{i=1}^N Y_i - \sum_{i=1}^N x_i = 0 \quad (\text{IV.6})$$

La non-linéarité du système précédent provient du fait que les constantes d'équilibre ou coefficient de partage k_i sont fonction de la température, de la pression et de la composition dans les différentes phases.

$$K_i = f_i (T, P, X, Y) \quad (\text{IV.7})$$

une fois le système défini, le modèle mathématique peut s'exprimer sous une forme vectorielle :

$$f(s) = 0 \quad (\text{IV.8})$$

où $s = (X_1, X_2, \dots, X_n, Y_1, Y_2, \dots, Y_n, \omega)^t$
et f une fonction vectorielle incluant les équations

(IV.4), (IV.5), (IV.6) et (IV.7).

En raison de la non-linéarité du système (IV.8), une solution analytique ou directe est impossible d'où la nécessité de procédures itératives et numériques.

IV.C- MODELES THERMODYNAMIQUES

Pour les problèmes d'extraction, les constantes de partage peuvent être définies de deux manières : [19]

Dans les procédés d'extraction liquide - liquide classiques, les deux phases liquides sont habituellement décrites par un modèle de coefficients d'activité se trouvant dans le même état standard pour les deux phases. L'expression des constantes de partage s'écrit alors :

$$K_1 (T, P, X, Y) = \frac{\gamma_1 (T, P, X)}{\gamma_1 (T, P, Y)} \quad (\text{IV.9})$$

où γ_1^x , γ_1^y désignent les coefficients d'activité des phases liquide et vapeur respectivement

Le modèle de Margulès largement utilisé tend à être remplacé par les modèles plus récents NRTL (Renon, 1968) et UNIQUAC (ABRAMS et Prausnitz 1975) et le modèle prédictif UNIFAC (Fredenslund et coll, 1975).

Cependant ces modèles ont un domaine d'application limité en pression (1-5 atm) [15]. L'intérêt croissant porté à l'extraction par les fluides supercritiques (WILLIAMS, 1981 et PERRUT, 1986) impose de disposer d'une expression différente pour les constantes de partage du type [18]:

$$K_i (T, P, X, Y) = \frac{\phi_i^L(T, P, X)}{\phi_i^V(T, P, Y)} \quad (\text{IV.10})$$

où ϕ_i^L , et ϕ_i^V sont les coefficients de fugacité pour les phases liquide et vapeur respectivement ; ceci est vraie quand les deux phases liquide et vapeur sont décrites par la même équation d'état. La constante k_i peut également s'exprimer autrement selon la relation :

$$K_i (T, P, X, Y) = \frac{\gamma_i(T, P, X) f_i^{0L}(T)}{\phi_i^V(T, P, Y) \cdot P} \quad (\text{IV.11})$$

quand la phase liquide est décrite par un modèle de coefficient d'activité.

Il est alors nécessaire de pouvoir disposer d'une équation d'état unique capable de rendre compte du comportement thermodynamique dans toute la zone fluide pour les composés supercritiques et polaires. Depuis la fin des années 70, de nombreux travaux ont été entrepris dans ce sens, soit en développant de nouvelles équations d'état, soit en introduisant de nouvelles règles de mélange dans les équations d'état classiques. Cependant, l'utilisation de tels modèles dans le domaine de la simulation des procédés reste encore très limitée. Néanmoins nous pouvons citer les travaux de ANDERSON et COLL. (1985 et 1987) qui en utilisant l'équation d'état des groupes de contribution (GC-EOS), développée par SLORLD et JØRGENSEN (1984),

l'appliquèrent à la deshydratation de solutions aqueuses diluées d'alcools par fluide supercritique [20]. Ces nouveaux modèles thermodynamiques ouvrent de larges perspectives fort intéressantes à des études comparatives par simulation, entre l'extraction par fluide supercritique et les procédés de séparation classiques. Cependant, l'handicap majeur quant à l'utilisation de ces modèles en simulation réside dans le manque de données expérimentales et de valeurs des paramètres d'interactions binaires intervenant dans les règles de mélange. Dans notre présent travail, nous avons utilisé les règles de mélange proposés par Panagiotopoulos et Reid en 1986 [].

IV.D- RESOLUTION DU MODELE MATHEMATIQUE

Nombreux sont les algorithmes proposés pour la résolution du modèle mathématique précédent, la plupart d'entre eux peuvent être classés en deux catégories [18] ; ceux utilisant la méthode de découplage d'équations et ceux utilisant la méthode globale de NEWTON-RAPHSON.

IV.D.1- Méthode de découplage.

Dans cette méthode, les équations du système (IV.8) ne sont pas résolues simultanément, mais une après l'autre ou par groupe d'équations après l'autre, en fixant les variables indépendantes de l'équation ou du groupe d'équations qui n'est pas en cours de résolution.

Avec cette approche, les variables X_i et Y_i deviennent dépendantes, et le processus itératif se fait sur les constantes d'équilibre K_i et le taux de vaporisation ω .

Les équations (IV.4) et (IV.5) sont donc combinées entre elles pour tirer les expressions suivantes des fractions molaires liquide x_i et vapeur y_i :

$$X_i = \frac{Z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{IV.12})$$

$$y_i = \frac{K_i Z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{IV.13})$$

Ces deux dernières équations sont substituées dans l'équation (IV.6) pour donner l'expression suivante, fonction de k_i et ω :

$$\sum_{i=1}^N \frac{(K_i - 1) Z_i}{(K_i - 1)\omega + 1} = 0 \quad (\text{IV.14})$$

Dans la méthode de découplage, l'équation (IV.14) se résoud en ω par des techniques itératives telles que la méthode de Newton-Raphson, en prenant des valeurs de k_i constantes ; ceci constitue la boucle interne de l'algorithme. L'estimation de K_i , faite dans la boucle externe, utilise plusieurs procédures parmi lesquelles la méthode de substitutions successives l'une des plus classiques. Une fois la valeur de ω validée ($\omega \in [0,1]$) cette dernière est utilisée pour calculer X_i et y_i à l'aide des équations (IV.12) et (IV.13) et en déduire les nouveaux k_i .

d'après le modèle thermodynamique. Cette méthode converge rapidement pour les cas où les constantes d'équilibre sont "soit disant" indépendantes des compositions des phases. A l'inverse, quant les k_i sont fortement dépendants des compositions comme c'est le cas pour les équilibres L-L ou au voisinage des points critiques, la convergence ne peut pas avoir lieu.

Il faut noter que cette méthode de découplage a fait l'objet du travail de fin d'étude de A.BENMANSOUR [4] à l'issue duquel il n'a pas pu obtenir de convergence

IV.D.2- LA METHODE GLOBALE DE NEWTON-RAPHSON

Les procédures d'organisation de la séquence itérative de la méthode de NEWTON-RAPHSON sont nombreuses, car elles dépendent de la formulation des équations, du choix des variables indépendantes, du modèle thermodynamique et du type d'équilibres de phases.

Considérons X_i , Y_i , et ω comme variables indépendantes et les équations (IV.4) - (IV.7) comme modèle mathématique ; une des procédures possibles est la suivante. Le système des $(2N+1)$ équations (IV.4) - (IV.6) est développé en série de Taylor (seuls les premiers termes seront pris), de telle façon à obtenir le système linéaire suivant :

BM : Bilan de matière sur le composé i :

$$- g_i = (1-\omega)\delta x_i + \omega\delta y_i + (y_i - x_i)\delta\omega \quad (i=1, \dots, N) \quad (IV.15)$$

EQ : équation d'équilibre pour le composé i :

$$- h_i = \delta y_i - \sum_{j=1}^N x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_j} \delta x_j - \sum_{j=1}^N x_i \frac{\partial K_i}{\partial y_j} \delta y_j - K_i \delta x_i \quad (i=1, \dots, N)$$

- ST : équation de sommation :

$$- d = \sum_{i=1}^N (\delta y_i - \delta x_i) = 0 \quad (IV.17)$$

la structure du système linéaire est représenté sur la figure 6.

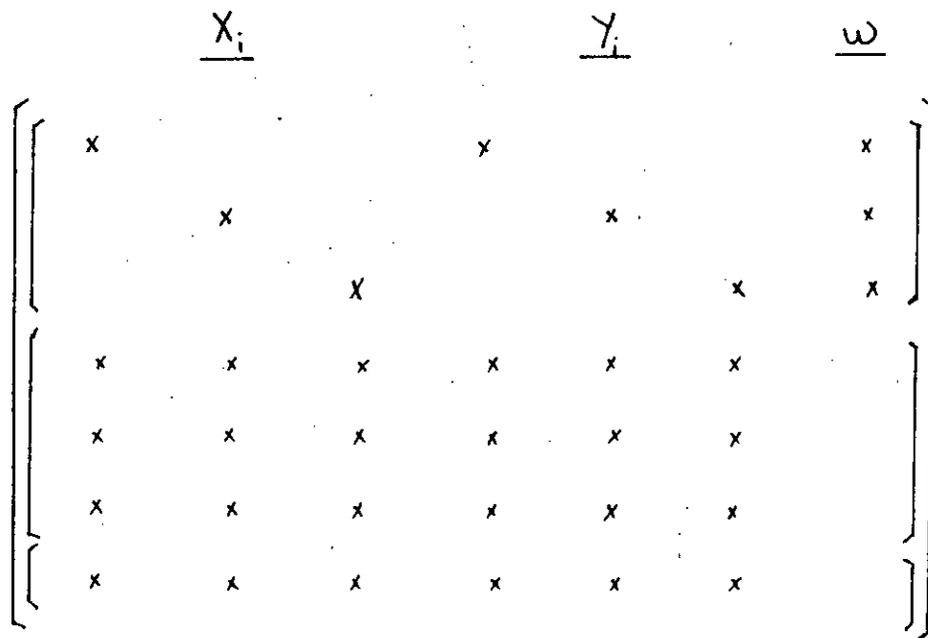


Figure [6]: structure du système linéaire pour la méthode globale N-R

Vue la diversité et la complexité des modèles thermodynamiques qui peuvent être utilisés dans les simulateurs de processus, il est à éviter de rechercher des expressions analytiques pour évaluer les dérivées partielles $\partial k_i/\partial x_i$, et $\partial k_i/\partial y_i$; ceci peut se faire numériquement en utilisant les différences finies. Les évaluations numériques à chaque étape de la procédure globale de N-R consomment un temps machine considérable, sans pour autant que la convergence soit toujours assurée. En outre une meilleure estimation des variables est exigée afin d'éviter la solution triviale où les deux phases ont même composition quand celles-ci sont décrites par le même modèle thermodynamique. Il apparaît donc nécessaire de rechercher au préalable une bonne supposition initiale avant d'utiliser la procédure Newton-Raphson.

D'après cette analyse, il est aisé de voir les avantages et les inconvénients de ces deux approches. En effet, la méthode de substitutions successives donne de bons résultats à partir d'un point arbitraire, mais au voisinage des points critiques (pour les systèmes L-L ou L-V) et quand on se rapproche de la solution, la convergence n'y plus. Par contre, la méthode globale N-R est efficace au voisinage des points critiques, mais elle nécessite la connaissance des dérivées partielles de la constante d'équilibre et un meilleur point de départ. Aussi, l'idée d'utiliser une méthode hybride est attrayante puisqu'il s'agira de combiner les algorithmes des deux méthodes, à savoir celle de NEWTON-RAPHSON et celle des substitutions successives.

IV.D.3- LA METHODE HYBRIDE

Dans cette nouvelle approche [18], les (2N+1) équations (IV.4) - (IV.6) sont résolues simultanément, et les nouvelles estimations des (2N+1) variables indépendantes (X_i , y_i , ω) sont données par la formule itérative suivante :

$$s^{k+1} = s^k + \alpha^k * (\delta s)^k \quad (IV.18)$$

avec α^k : facteur de relaxation numérique ou physique

(δs)^k : vecteur des incréments sur les variables obtenues par résolution du système linéaire :

$$M^k (\delta s)^k = f(s)^k \quad (IV.19)$$

où M^k désigne la matrice jacobienne ou une approximation de celle-ci et k, le numéro de l'itération.

Le système d'équations (IV.8) se présentera donc avec les termes de la matrice jacobienne comme indiqué sur la figure [7] ci-dessous.

$\frac{X_i}{1 \cdot \omega}$	$\frac{X_{j+i}}{0}$	$\frac{y_i}{\omega}$	$\frac{y_{j+i}}{0}$	$\frac{\omega}{y_i - X_i}$
$-\frac{K_i X_i}{X_i} \frac{\partial K_i}{\partial X_i}$	$-\frac{X_i \partial K_i}{\partial X_i}$	$1 - X_i \frac{\partial K_i}{\partial y_i}$	$-X_i \frac{\partial K_i}{\partial y_i}$	0
- 1	- 1	1	1	0

Figure [7] : Termes de la matrice jacobienne du système (IV.8).

Cette méthode hybride combinant deux solutions simultanées a donné naissance à deux méthodes selon le choix de l'opérateur M^* .

C'est ainsi que nous avons la méthode Quasi-Lineaire (QL) dans laquelle l'opérateur M^* est obtenu à partir de la matrice jacobienne en négligeant les dérivées partielles de la constante d'équilibre K_i par rapport aux compositions x_i et y_i .

- la méthode de Quasi-NEWTONNIENNE utilisant la formule de Schubert (1970) pour la mise à jour de la sous-matrice ($N \times 2N$) de la matrice jacobienne contenant les équations d'équilibre.

Examinant ces deux méthodes :

A. LA METHODE QUASI-LINEAIRE (QL)

En négligeant les dérivées partielles des constantes d'équilibre par rapport aux compositions, l'équation (IV.16) devient :

$$- h_i = \delta y_i - K_i \delta x_i = 0 \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{IV.20})$$

ou encore

$$\delta y_i = K_i \delta x_i - h_i \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{IV.21})$$

et la structure de la matrice jacobienne devient dans ce cas comme indiqué sur la figure [8] :

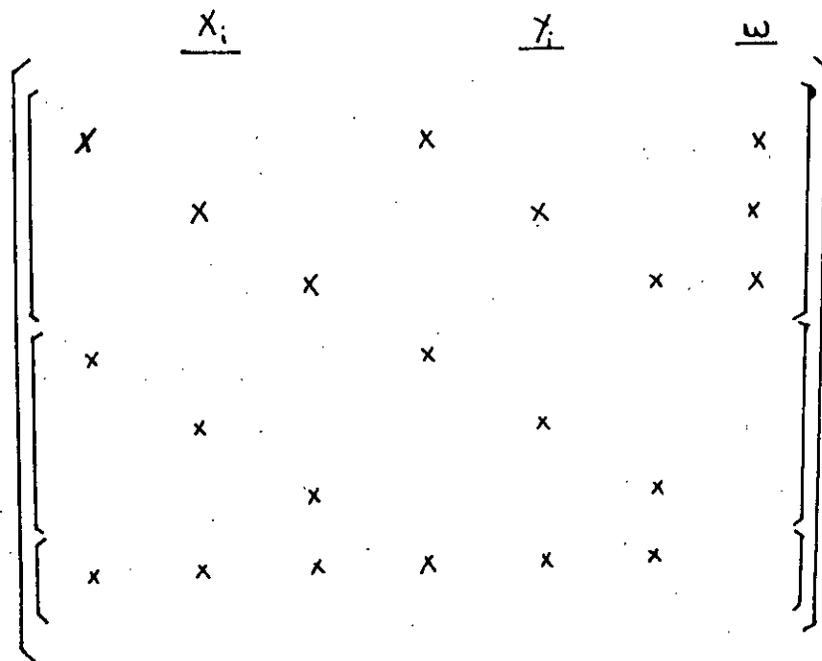


Figure [8]: structure de la jacobienne pour la méthode QL.

Le système d'équations (IV.15), (IV.20) et (IV.17) présente l'avantage d'être un système creux. Aussi, pour sa résolution la procédure est la suivante.

En remplaçant l'expression de y_i (IV.21) d'une part dans l'équation (IV.15) et d'autre part dans l'équation (IV.17) on obtient respectivement les relations (IV.22) et (IV.23) :

$$\delta x_i = \frac{[-g_i + \omega h_i - \delta \omega (y_i - X_i)]}{[(1 + \omega (k_i - 1))]} \quad (i=1, \dots, N) \quad (\text{IV.22})$$

$$\sum \{\delta x_i (k_i - 1)\} = -d + \sum h_i \quad (i=1, \dots, N) \quad (IV.23)$$

En combinant ces dernières, on tire l'expression de $\delta\omega$ qui s'écrit :

$$\delta\omega = \frac{\{-d + \sum \frac{h_i - g_i (1-k_i)}{1+\omega (k_i - 1)}\}}{\sum \frac{Y_i - x_i (1 - k_i)}{1 + \omega (k_i - 1)}} \quad (IV.24)$$

Il est à présent possible d'obtenir les valeurs des variables δx_i et δy_i en utilisant respectivement les équations (IV.21) et (IV.22). A l'échelle matricielle, la procédure consiste en l'élimination directe de la première équation jusqu'à la dernière, suivie d'une substitution à chaque étape dans la formule itérative (IV.18) :

$$S^{k+1} = S^k + \alpha^k * (\delta S)^k$$

La structure de la matrice jacobienne, après réarrangement se présente alors comme indiqué sur la figure [9] ci-dessous :

$$\left[\begin{array}{cccc} x & \frac{x_i}{x} & & \frac{\omega}{x} \\ & x & & x \\ & & x & x \\ & & & * & * & * & * \\ & & & & * & * & * \\ & & & & & * & * \\ & & & & & & * \end{array} \right]$$

Figure [9] : structure de la jacobienne après réarrangement.
l'astérisque * indique que les éléments ont été changés par réarrangement.

Nous remarquerons que négliger les termes contenant $\partial K_i / \partial X_i$, et $\partial K_i / \partial y_i$, ne veut pas dire pour autant que les constantes d'équilibre sont indépendantes des compositions. Cette procédure, appelée "QUASI-LINEAIRE" (QL), ne correspond pas exactement à la méthode de substitutions successives qui elle utilise l'équation de bilan matière (IV.4) combinée à l'équation d'équilibre (IV.5), pour éliminer les variables x_i et y_i , du système complet (IV.8).

En effet les équations (IV.4) et (IV.5) ne sont pas satisfaites dans les itérations intermédiaires, mais les valeurs de convergence satisferont toutes les équations.

B. METHODE QUASI-NEWTONIENNE

Ne disposant pas de formules analytiques exactes des constantes d'équilibre, nous sommes amenés à approximer leurs dérivés partiels. Cette approximation peut se faire à l'aide des différences finies ; dans ce cas les constantes d'équilibre devront être évaluées plusieurs fois, consommant ainsi un temps machine considérable. Pour éviter une telle procédure, Broyden en 1969 proposa une classe de méthodes dans lesquelles une approximation de la jacobienne ou de son inverse est utilisée. Cette approximation est révisée à chaque étape sur la base des informations générées durant l'étape. Dans le cas de notre système d'équations où la jacobienne est creuse et afin de préserver cette propriété Schubert en 1970 développa une méthode basée sur la mise à jour ou encore l'adaptation uniquement de la sous-matrice ($N \times 2N$) contenant les termes difficile à estimer, à savoir $\partial K_i / \partial X_i$, et $\partial K_i / \partial y_i$.

soit \overline{m}_i^k une ligne de la matrice jacobienne qui représente une approximation du gradient de la $i^{\text{ème}}$ équation d'équilibre à l'itération k , la formule de récurrence de Schubert s'écrit :

$$\overline{m}_i^{k+1} = \overline{m}_i^k + \frac{[h_i^{k+1} - (1 - \alpha^k) \times h_i^k] \times (\overline{p}^k)^t_i}{\alpha^k \times (\overline{p}^k)^t \times \overline{p}^k} \quad (i=1, \dots, N)$$

où \overline{p}^k est un vecteur dérivé du vecteur (δs^k) en mettant à zéro chaque élément de (δs^k) correspondant à un élément de valeur connue de m_i^k ; les valeurs initiales m_i^0 étant données par la méthode QUASI-LINEAIRE.

Dans cas les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\sum_{j=1}^N m_{ij} \delta x_j + \sum_{j=1}^N m_{i,j+N} \delta y_j = h_i \quad (i=1, \dots, N) \quad (IV.26)$$

où m_{ij} désignent les termes de l'opérateur M^k obtenus par la formule de Schubert.

Ainsi, la structure de la jacobienne devient figure [10]

$$\begin{array}{l}
 \text{BM} \\
 \text{EQ} \\
 \text{ST}
 \end{array}
 \left[\begin{array}{cccccc}
 & \overline{x}_i & & \overline{y}_i & & \overline{\omega} \\
 x & & & x & & x \\
 & x & & & x & x \\
 & & x & & & x \\
 x & x & x & x & x & x \\
 x & x & x & x & x & x \\
 x & x & x & x & x & x \\
 x & x & x & x & x & x
 \end{array} \right]$$

Figure [10]: structure de la jacobienne pour la méthode QUASI-NEWTONIENNE

La structure du nouveau système linéaire (IV.15), (IV.26) et (IV.17) devient équivalente à celle de la jacobienne complète.

Ce nouveau système linéaire peut se réarranger de la manière suivante. L'équation (IV.15) sera utilisée pour éliminer la variable δy_i des équations (IV.17) et (IV.26), ce qui donne :

$$\begin{aligned} \underline{EQ} : \sum_{j=1}^N (\omega m_{ij} + (\omega - 1) m_{ij+N}) \delta x_j + \left(\sum_{j=1}^N [m_{ij+N} (x_j - y_j)] \right) \delta \omega = \\ = -\omega h_i + \sum_{j=1}^N m_{ij+N} g_j \quad (i=1, \dots, N) \end{aligned}$$

$$\underline{ST} : -\sum_{j=1}^N \delta x_j + \left(\sum_{j=1}^N (x_j - y_j) \right) \delta \omega = -\omega d + \sum_{j=1}^N g_j \quad (IV.28)$$

Après ce réarrangement la structure de la jacobienne s'écrira selon la figure [11]

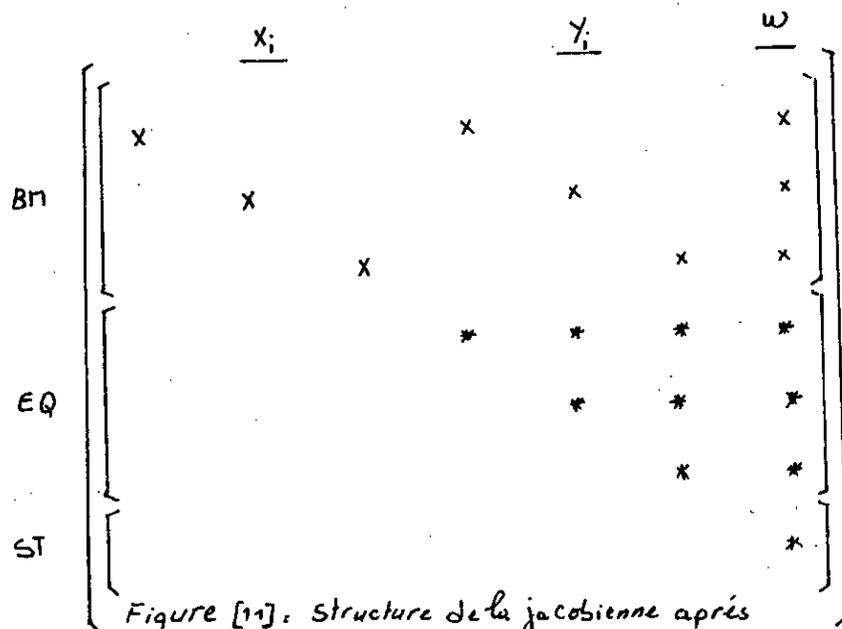


Figure [11]: Structure de la jacobienne après réarrangement, l'astérisque les éléments qui ont été modifiés.

Il est à noter que la méthode de Broyden-Schubert peut poser un problème d'instabilité, s'il n'y a pas eu une recherche préliminaire des meilleurs points initiaux. Aussi, doit-elle être combinée à la méthode QUASI-LINEAIRE (QL).

Dans la méthode hybride, la formule itérative (IV.18) fait également intervenir un facteur α dit de relaxation physique. En effet, ce dernier sert à maintenir les fractions molaires entre zéro et l'unité et à délimiter le domaine de variation des paramètres, afin d'éviter qu'une solution numérique se soit sans signification physique. C'est ainsi que lorsqu'une valeur soit du domaine désiré, et on appliquera une sous-relaxation physique jusqu'à ce que cette valeur soit dans l'intervalle voulu.

Cependant, cette solution devient particulièrement difficile à atteindre dans la région critique. Ainsi dans ce cas, des valeurs plutôt numérique que physique sont successivement attribuées au facteur de relaxation α ($\alpha = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \dots$) pour que les calculs donnent une valeur de taux de vaporisation " Φ " dans l'intervalle acceptable $[0,1]$. Rappelons que le facteur de relaxation influence simultanément sur toutes les variables indépendantes (X_1, y_1, Φ). Après résolution, si aucune racine n'est obtenue dans l'intervalle désiré, après un bon nombre d'itérations QL, on conclut que les spécifications P,T sont propres à une seule phase. L'appel à la méthode de Schubert ne peut assurer la convergence que si le facteur de relaxation α est égal à l'unité. Reste enfin, que la méthode hybride préconisée nécessite obligatoirement une sélection appropriée des valeurs initiales.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

- Quand les deux phases sont décrites par la même équation d'état, les valeurs initiales des constantes d'équilibre k_i^0 sont générées à partir de la relation suivante :

$$K_i^0 = \frac{P_{ci}}{P} \exp. [5.37 (1 + \omega a(T)) (1 - \frac{T_{ci}}{T})] \quad (\text{IV.29})$$

et les valeurs initiales de X_i^0 et Y_i^0 sont déduites à partir de K_i^0 et des équations (IV.12) et (IV.13), lorsque ω^0 est fixé à 0,5.

- Quand la phase liquide est décrite par un modèle de coefficient d'activité, l'étape initiale s'écrira : $X^0 = y^0 = z$ et $\omega^0 = 0,5$

et les constantes d'équilibre k_i se calculeront à partir du modèle thermodynamique à l'aide de l'équation (IV.16).

- Pour les équilibres liquide-liquide, Prausnitz et coll en 1980 suggérèrent que les compositions initiales soient prises essentiellement comme étant celle des phases pures des composés dans le solvant ; les valeurs k_i seront ensuite calculées à partir du modèle thermodynamique à l'aide de l'équation (IV.9).

Enfin, dans la méthode hybride, il est possible de combiner la méthode QL et celle de Broyden-Schubert (BS).

En effet, le processus itératif commencera en premier lieu, par la méthode QL. Ainsi à chaque itération, on obtiendra la valeur

$$S^k = (x_i^k, y_i^k, \omega^k)^t$$

et de là on évaluera la norme Euclidienne C, tel que :

$$C^k = \left(\sum_{i=1}^{2N+1} [f_i(\bar{S}^k)]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{IV.30})$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= g_1 \\ f_{1+N} &= h_1 \end{aligned} \right\} i=1, \dots, n \quad (\text{IV.31})$$

$$f_{1+N} = h_1 \quad (\text{IV.32})$$

$$f_{2N+1} = d \quad (\text{IV.33})$$

Le passage à la méthode (B-S) ne peut se faire qu'a la condition

$$C^{k+1} - C^k \leq \epsilon$$

CHAPITRE V

DESCRIPTION DU PROGRAMME ELV

V - DESCRIPTION DU PROGRAMME ELV

V.A- STRUCTURE DU PROGRAMME ELV

Ayant opté pour la méthode hybride de résolution, nous avons réalisé un programme de simulation afin de prédire les équilibres de phases en présence d'un fluide supercritique.

L'ensemble de ce programme de simulation comporte quatre (04) parties nettement distinctes à savoir :

1- Une partie spécifique au modèle thermodynamique choisi; elle est composée de deux sous-routines (sous-programmes). Celles-ci sont appelées chaque fois qu'intervient la détermination de la constante d'équilibre à travers le calcul des règles de mélange, les facteurs de compressibilité vapeur et liquide ainsi que les coefficients de fugacité vapeur et liquide.

2- Une deuxième partie de calcul, elle est composée de trois sous-routines (sous-programmes). La première sous-routine calcule les racines d'une équation de troisième degré, la seconde résout les systèmes d'équations linéaires et la troisième calcule la valeur de la norme Euclidienne (critère de convergence).

3- La troisième partie est composée de deux sous-routines spécifiques à l'algorithme de la méthode hybride.

4- Le programme principal, fait le lien entre ces différentes parties et se décompose lui même en autant de séquences :

- * Lecture des données.
- * Calcul de l'étape initiale des itérations.
- * Calcul des propriétés réduites et les paramètres de chaque corps pur dont le système est constitué
- * Affichage des résultats.
- * Sélection des facteurs de compressibilité.

V.A.1- SOUS-PROGRAMMES SPECIFIQUES AU MODELE THERMODYNAMIQUE

Ces sous-programmes sont au nombre de deux MIXRUL et CALFUG. Tous deux appelés par le programme principal.

1-MIXRUL : permet de calculer les règles de mélange à l'aide des équations d'état de Soave-Redlich-Kwong ou celle de Peng-Robinson.

2-CALFUG : permet de calculer les coefficients de fugacité vapeur et liquide à l'aide de SRK ou de PR.

V.A.2- SOUS-PROGRAMMES DE CALCUL

Ils sont au nombre de trois : ZCUBE, RESL, TESTCV.

1-ZCUBE : ce sous-programme est chargé de résoudre l'équation linéaire du troisième degré correspondante à l'équation d'état mise sous sa forme cubique par la méthode Cardan [22,23] , donc il fournit les facteurs de compressibilité vapeur et liquide.

2-RESOL : il résoud les systèmes d'équations linéaires ($A \cdot X = B$) par la méthode de Gauss avec pivotation partielle [24]. Il est appelé par les sous-programmes FLASHQL et FLASHBS

3-TESTCV : appelé par le programme principal, il calcule la valeur de la norme Euclidienne [18] (critère de convergence "CV").

V.A.3- SOUS-PROGRAMMES SPECIFIQUES A L'AGORITHME DE LA METHODE HYBRIDE

Ils sont au nombre de deux : FLASHQL, FLASHBS

1-FLASHQL : appelé par le programme principal, il construit l'approximation de la matrice Jacobienne ainsi que le vecteur $(-g_1, -h_1, -d)^t$, et il permet également de calculer le taux de vaporisation et les compositions.

2-FLASHBS : il sert à actualiser la matrice Jacobienne (i.e: mise à jour de la matrice à chaque itération) par la méthode de Broyden-schubert [18], il permet aussi de calculer le taux de vaporisation et les compositions.

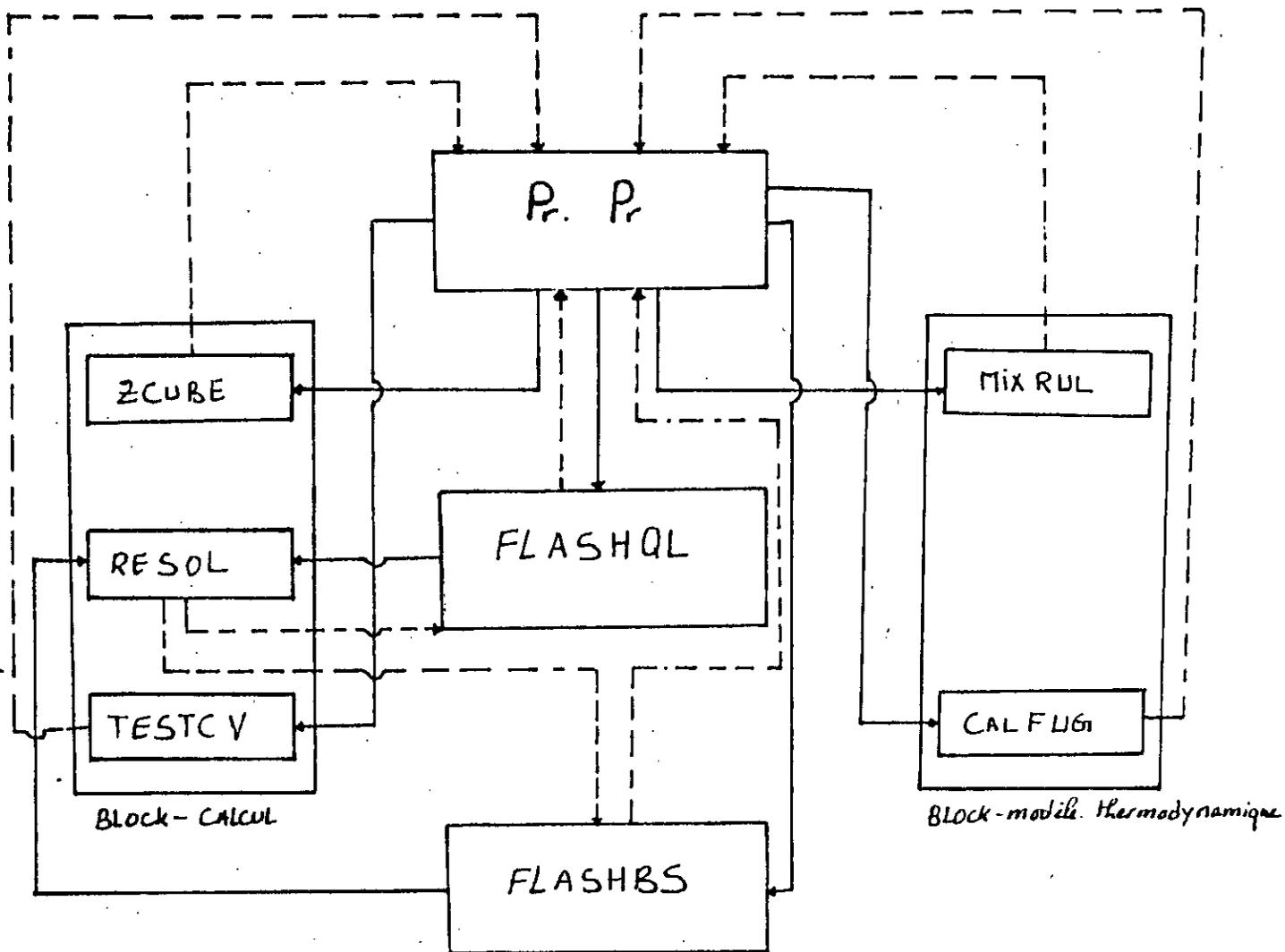
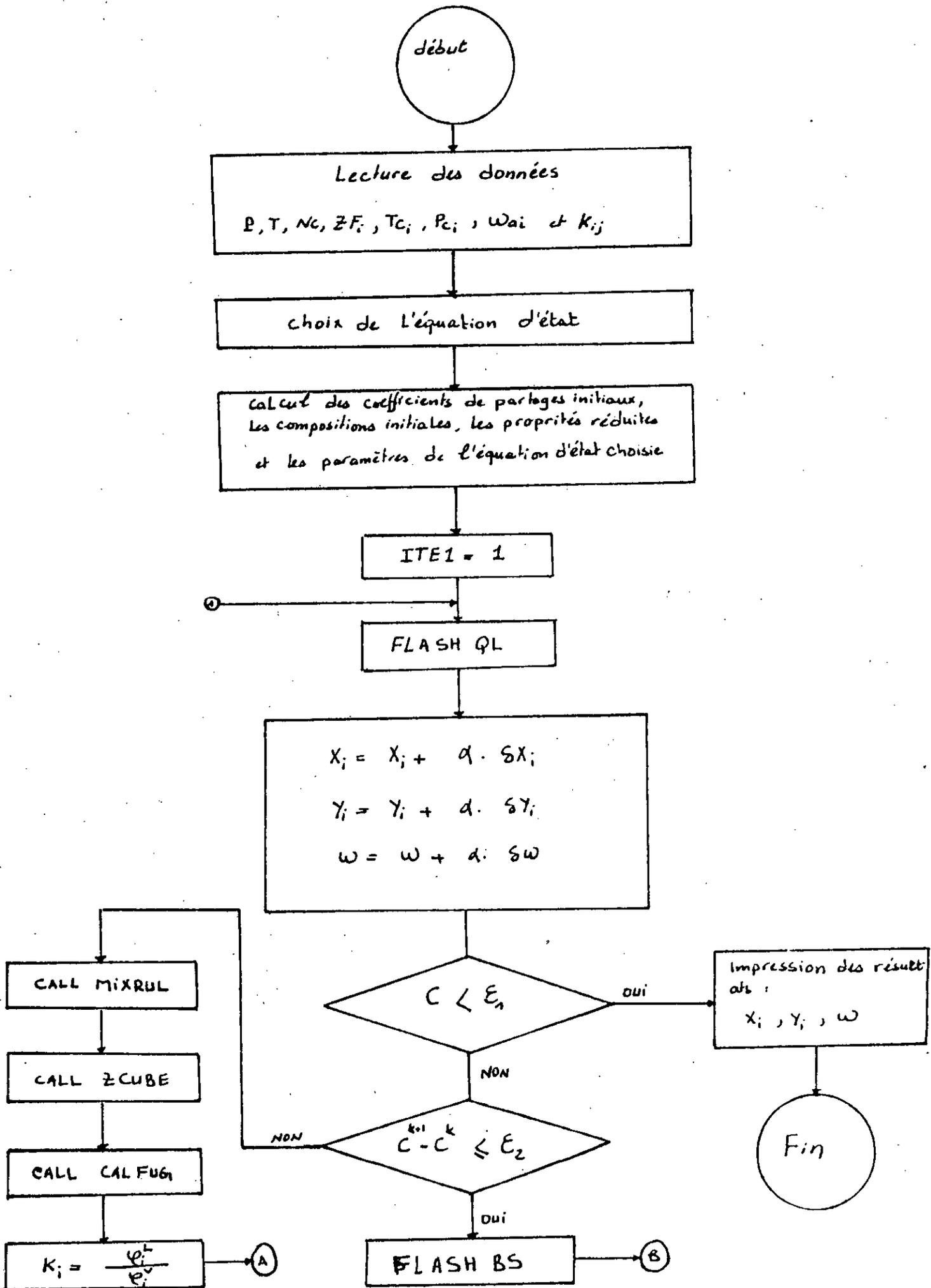
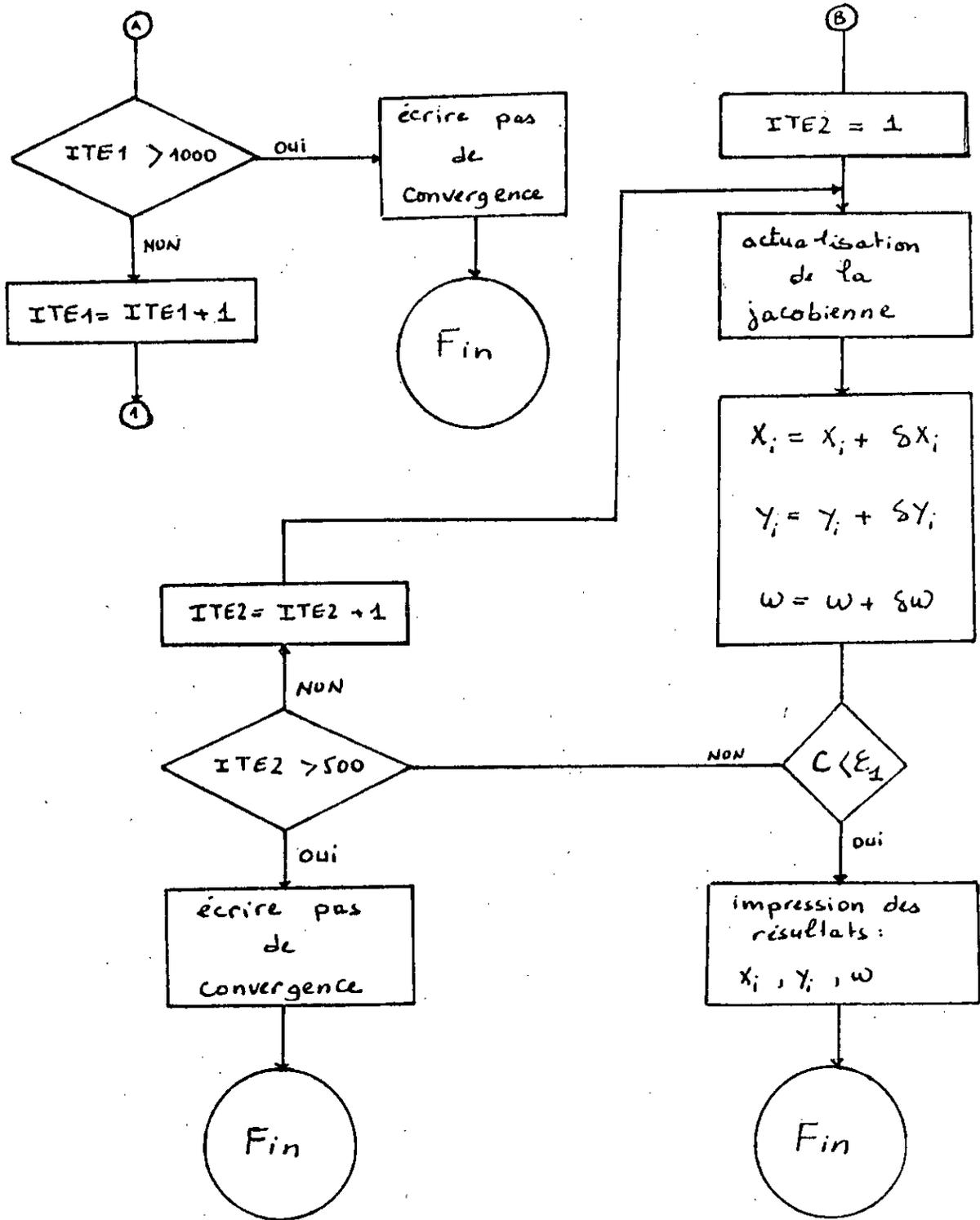


Figure [12]: Schéma d'articulation entre les différentes parties du programme ELV

——— relatives aux ordres.
 - - - - - transmission des résultats.

V.C - Organigramme





CONCLUSION

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons tenté de réaliser un programme de simulation qui permet de prédire les équilibres de phases en présence d'un fluide supercritique et ce, en utilisant deux équations d'état parmi les plus recommandées dans ce domaine, à savoir l'équation de PENG-ROBINSON (P.R) et celle de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK).

Ce programme de simulation préconise, pour le calcul des équilibres de phases, l'utilisation d'un nouvel algorithme issu de la méthode hybride. L'avantage de cette dernière réside non seulement dans la fiabilité de la méthode QUASI-LINEAIRE (QL), mais aussi dans l'efficacité, mesurée par la vitesse de convergence, de la méthode de BROYDEN-SCHUBERT (BS), quand les constantes d'équilibres sont fortement dépendantes des compositions de phases, et spécialement au voisinage du point critique. Néanmoins, un comportement oscillatoire peut survenir lorsque la matrice est mal initialisée.

Il reste que la méthode hybride s'applique avec bonheur et succès, dans bon nombre de problèmes. De plus, elle a même été étendue aux calculs flash isenthalpique, isentropique et aux calculs d'équilibre de phases à trois constituants.

Notons que le problème majeur que nous avons rencontré, est celui de générer des constantes d'équilibre fiables dans la boucle externe de l'algorithme.

Aussi, nos résultats furent loin de ceux donnés par le simulateur PROSIM dans sa partie PROPHY et ce, malgré la convergence observée (exemples 1 et 2 en annexe A).

Les raisons possibles de cet échec peuvent être attribuées:

- soit au modèle thermodynamique choisi qui n'est pas adéquat.
- soit au choix des règles de mélange conventionnelles ou de PANAGIOTOPOULOS qui ne sont plus fiables dans le cas des équilibres de phases en présence d'un constituant se trouvant dans son état supercritique.
- soit à une mauvaise programmation.

Toutefois, cette dernière raison n'est pas justifiée, car nous avons exécuté notre programme avec des constantes d'équilibre solutions données par PROPHY et les résultats obtenus étaient identiques (exemple 3 en annexe A). Par ailleurs, nous avons exécuté notre programme en sens inverse, en prenant les compositions X_1 et Y_1 données par PROPHY et ce, afin de déduire les constantes d'équilibre. Les résultats obtenus dans ce cas s'éloignaient des constantes d'équilibre trouvées par PROSIM (exemple 4 en annexe A). Aussi, cet essai montre en toute probabilité que les règles de mélange choisies sont à mettre en cause malgré qu'elles aient été révisées maintes fois.

Ce travail mériterait d'être poursuivi afin de maîtriser les méthodes prédictives de résolution.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.PERRUT "L'extraction par fluide supercritique"
L'actualité chimique, avril-mai 1988, pp:165-169.
- [2] M.PERRUT "Les procédés de fractionnement avec fluides
supercritiques" édition de L'ENSIC, pp:1-11
- [3] H.RENON, L.ASSELINEAU, G.COHEN, C.RAIMBAULT
"calcul sur ordinateur des équilibres liquide-liquide et
liquide-vapeur", IFP, édition Technip 1971.
- [4] A.BENMANSOUR, "L'extraction au CO₂ supercritique: aspects
physiques, thermodynamiques et technico-économiques".
PFE, ENP 1993
- [5] Z.ACHOUR, "contribution à l'étude des équilibres liquide-
liquide : étude du système (cyclohexane-n.heptane-aniline) à
différentes températures" PFE, ENP 1989.
- [6] J.P. COURIOU "Equilibre liquide-vapeur", j(1028), édition
techniques de l'ingénieur, juin 1985.
- [7] J.M.SMITH, H.C.VAN NESS, "introduction to chemical
engineering thermodynamics", 4^{ème} édition, McGRAW-HILL book
compagny 1987.
- [8] J.VIDAL "thermodynamique: méthodes appliquées au raffinage
et au Genie Chimique", tome I et II ,édition technip 1974.
- [9] R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ, T.K.SHERWOOD
"the porperties of gases and liquids", 3^{ème} édition, McGRAW-
HILL book compagny 1977.

- [10] G.SOAVE "equilibrium constants from a modified REDLICH-KWONG equation of state", chemical engineering science N° 27, pp:1197-1203, 1972.
- [11] J.P.Corriou " équations d'état ", J(1027) édition technique de l'ingénieur, Mars 1985.
- [12] W.C EDMISTER, B.IKLEE
"equation of state ", applied hydrocarbon thermodynamics, vol 1 ,GPC 1984.
- [13] D.PENG, D.B.ROBINSON "a new two constant equation of state" ind.eng.fundam, pp:59-64, vol 15 N°1, 1976.
- [14] J.SZARAWARA, A.GAWDZIK "method of calculation of fugacity coefficient from cubic equation of state", chemical engineering science, pp:1489-1494, vol 44 N°2 1989
- [15] X.JOULIA, B.KOERET "simulation d'un procédé d'extraction par fluide supercritique", actes :summer school on extraction, pp:1-11, Toulouse, 7-11 septembre 1987.
- [16] M.McHUGH, V.J.KRUKONIS "supercritical fluid extraction : practice and principale"
- [17] Y.HIROSE, Y.KAWASE, M.KUDOH "general flash calculation by the NEWTON-RAPHSON method", J.CH.ENG.JPN, vol 11 N° 2, april 1978.
- [18] X.JOULIA, P.MAGGIOCHI, B.KOEHRET, H.PARADOWSKI, J.J.BARTUEL "hybrid method of phase equilibrium flash calculation", fluid phase equilibria, pp:15-36, 26(1986).
- [19] B.KOERET, X.JOULIA
PROSIM: programme général de simulation de l'ENSIGC: manuel utilisateur, 1986.

- [20] H.INOMATA, A.KONDO, K.ARAI, S.SAITO "phase equilibrium study of the separation of ethanol-water solution with supercritical CO₂", j.ch.eng.jpn, vol 23 N°2, 1990.
- [21] E.A.BRIGNOLE, S.SKOLD-JORGENSEN, Aa.FREDENSLUND "application of a local composition equation of state to supercritical fluid phase equilibrium problems", ber.bunsengs.phys.chem 88, pp:801-806, 1984.
- [22] W.C.EDMISTER, B.IKLEE "solution of cubic equation of state" applied hydrocarbon thermodynamics vol 1 GPC 1984.
- [23] A.KUROSH "cours d'algèbre supérieur" édition MIR, MOUSCOU 1984.
- [24] A.GOURDIN, M.BOUMAH RAT "Méthodes numériques appliquées" 2^{ème} édition, O.P.U Alger 1991.
- [25] A.Z.PANAGIOTOPOULOS, R.C.REID " high pressure phase equilibria in ternary fluid mixtures with suprecritical component ", American Chemical Society, division of fuel chemistry, vol 30 N°3, 1985.
- [26] D.F.WILLIAMS "extraction with supercritical gases" chemical engineering science 36,11,pp:1769-1788, 1981
- [27] J.F.BRENNECHE, C.A.ECKERT "phase equilibria for supercritical fluid process design", aïche journal, pp:1409-14027, sept 1989.
- [28] A.BERTUCCO, M.FERMEGLIA, KIKIC "modified CARNAHAN-STARLING VAN DER WAALS equation for supercritical fluid extraction", chemical engineering journal 32, pp:21-30, 1986.

- [29] T.Y.KWAK, G.A.MANSOORI "VAN DER WAALS mixing rules for cubic equation of state: applied for supercritical fluid extraction modeling", chemical engineering science vol 41 N° 5, pp:1303-1309, 1986.
- [30] M.E.PAULAITIS, J.R.DI ANDRETH "multiphase behaviour in ternary mixtures at elevated pressures", American chemical society vol 30 N° 3, pp:57-61, 1985.

ANNEXE A

Exemple 1

Système binaire CO₂ - isobutane (1-2)

Conditions opératoires

$T = 377.6 \text{ k}$ $P = 25 \text{ atm}$

Composition de l'alimentation

$ZF_1 = 0.05$ $ZF_2 = 0.95$

Propriétés des constituants

CO₂ [$T_c = 304.1 \text{ k}$, $P_c = 72.8 \text{ atm}$, $W_c = 0.225$]

iC₄ [$T_c = 408.2 \text{ k}$, $P_c = 36 \text{ atm}$, $W_c = 0.176$]

Coefficients d'interactions binaires

	CO ₂	iC ₄
CO ₂	0	0.1285
iC ₄	0.1285	0

Tableau 1 : Résultats donnés par le programme ELV

	REGLES DE MELANGE CONVENTIONNELLES	REGLES DE MELANGE DE PANAGIOTOPOULOS
W	$-2.54988 \cdot 10^{-2}$	1.52390
x ₁	$6.44204 \cdot 10^{-2}$	0.58041
x ₂	0.93558	0.41959
y ₁	0.629953	0.23235
y ₂	0.37005	0.76765
Z _v	0.88376	0.871186
Z ₁	0.13632	0.73676
k ₁	9.77889	1.82951
k ₂	0.39553	0.40032
ITE	27	19

Exemple 2

Système binaire CO₂ - isobutane

Conditions opératoires

T = 377.6 k P = 45 atm

Composition de l'alimentation

ZF₁ = 0.30 ZF₂ = 0.70

Tableau 2 : Résultats donnés par le programme ELV

	REGLES DE MELANGE CONVENTIONNELLES	REGLES DE MELANGE DE PANAGIOTOPOULOS
W	0.22448	0.60585
x ₁	0.17331	0.74275
x ₂	0.82654	0.25725
y ₁	0.73768	1.1968.10 ⁻²
y ₂	0.26232	0.98803
Z _v	0.82963	0.83140
Z ₁	0.23302	0.21422
k ₁	4.25636	3.8407
k ₂	0.31732	1.6106.10 ⁻²
ITE	28	20

Exemple 3

En prenant le même système binaire que l'exemple 2 dans les mêmes conditions et en donnant cette fois-ci les constantes de partage solutions on obtient les résultats suivant :

Tableau 3 : Résultats du programme ELV avec les K_i solutions

	REGLES DE MELANGE CONVENTIONNELLES	REGLES DE MELANGE DE PANAGIOTOPOULOS
W	0.52904	0.53451
x_1	0.20544	0.205665
x_2	0.79456	0.794335
y_1	0.38418	0.382154
y_2	0.61582	0.617845
z_v	0.5420	0.59145
z_1	0.24364	0.243679
ITE	17	17

Exemple 4

En prenant le même système binaire que l'exemple 2 dans les mêmes conditions avec cette fois-ci les x_1 , y_1 , Z_v , Z_1 solutions, on calculera les constantes de partage et ce pour tester le bloc générant les constantes de partage.

$$x_1 = 0.2054 \quad y_1 = 0.3841$$

$$x_2 = 0.7946 \quad y_2 = 0.6159$$

$$Z_v = 0.5933 \quad Z_1 = 0.2428$$

Tableau 4 : Résultats du Bloc générant les K_i dans le programme ELV

	REGLES DE MELANGE CONVENTIONNELLES	REGLES DE MELANGE DE PANAGIOTOPOULOS
CP_1	2.87280	1.42448
CP_2	0.47860	0.46695

Résultats de références donnés par "PROPHY"

Tableau 5 : Résultats de référence donnés par PROPHY

		EXEMPLE 1	EXEMPLE 2
Taux de vaporisation ω		0.33586	0.53287
Les compositions des phases	x_1	0.02907	0.2054
	x_2	0.97093	0.7946
	y_1	0.09812	0.3841
	y_2	0.90188	0.6159
Facteurs de compressibilité	Z_v	-	0.5933
	Z_1	-	0.2428
Constantes de partage	k_1	3.37505	1.87001
	K_2	0.92889	0.77505
Nombre d'itération ITE		4	14

ANNEXE B

1- METHODES DE RESOLUTION DES SYSTEMES D'EQUATIONS ALGEBRIQUES
NON LINEAIRES. [19]

Dans ce paragraphe, sont présentées brièvement les principales méthodes qui sont utilisées pour résoudre les systèmes d'équations algébriques non linéaires du type :

$$f(x) = 0 \quad (1)$$

Où f est une fonction vectorielle et x un vecteur de dimension n .

Ces méthodes sont basées sur des procédures itératives dans lesquelles une nouvelle estimation des variables est obtenue à partir de la formule itérative générale suivante :

$$x^{k+1} = x^k + \alpha^k \delta x^k \quad (2)$$

avec δx^k solution du système linéaire

$$M^k \delta x^k = - f(x^k) \quad (3)$$

Où k est le numéro de l'itération, M une matrice non-singulière appelée opérateur et déterminée par la méthode particulière utilisée et α^k un scalaire. Une interprétation intéressante des équations (2) et (3) est que l'opérateur M^k offre un certain contrôle sur la direction du pas pour évoluer du point courant

x^k vers le nouveau point x^{k+1} et le scalaire α^k , appelé facteur de relaxation, sur la longueur du pas. La valeur de α^k peut dépendre ou non de la valeur de $f(x^{k+1})$. Si α^k est indépendant de $f(x^{k+1})$, sa valeur est prise égale à l'unité ; sinon elle est généralement choisie telle que :

$$C^{k+1} < C^k \quad (4)$$

Où C^k est le carré de la norme Euclidienne des fonctions résiduelles défini par :

$$C^k = \sum_{i=1}^n (f_i(x^k) / \beta_i)^2 \quad (5)$$

Les β_i sont des facteurs de pondération. Dans le cas où α^k est choisi de manière à satisfaire la contrainte (4), l'algorithme est plus complexe puisqu'une procédure doit être mise en oeuvre pour sa détermination. En contre-partie, cela a généralement pour effet d'étendre le nombre de problèmes qui peuvent être résolus par un algorithme particulier.

Le tableau 1 donne la définition de l'opérateur M^k de la formule itérative générale en fonction de la méthode utilisée. Dans la méthode de Newton-Raphson, l'opérateur M^k est la matrice jacobienne j^k . Pour toutes les autres méthodes, les opérateurs M^k peuvent être considérés comme des approximations de la matrice jacobienne. Notons que les méthodes dont la matrice M^k est une matrice diagonale, par exemple la méthode de substitution successive pour laquelle la matrice M^k est égale à la matrice identité, sont généralement utilisées pour résoudre les systèmes d'équations ayant pour structure particulière :

$$f(x) = x - g(x) = 0 \quad (6)$$

Bien que tout système d'équations puisse être théoriquement mis sous la forme (6), le domaine d'application de ces méthodes nous paraît limité. Dans les paragraphes qui suivent sont ressorties les caractéristiques essentielles de la méthode de Newton-Raphson, des méthodes Quasi-Linéaires et de Quasi-Newton. Ces méthodes sont toutes basées sur une approximation linéaire, au voisinage du point courant x^k , du système des équations non linéaires. C'est donc des méthodes de résolution via linéarisation

$$f(x) = x - g(x) = 0$$

formule itérative générale

$$x^{k+1} = x^k + \alpha^k \delta x^k$$

δx^k solution du système linéaire

$$M^k \delta x^k = -f(x^k)$$

1- Méthode de Newton-Raphson

$M^k = j^k$ j - matrice jacobienne d'éléments $\{\partial f / \partial x_j\}$

2- Méthodes Quasi-Linéaires.

M^k = approximation matrice jacobienne

cas particuliers : M^k = matrice diagonale d'éléments $1/(1 - q_i)$

$$X_i^{k+1} = q_i X_i^k + (1 - q_i) g_i^k$$

2.1- Méthode de substitution successive.

$$M = I \quad (q_i = 0) \quad I = \text{matrice identité}$$

$$x_i^{k+1} = g_i(x^k)$$

2.2- Méthode de Wegstein (1958)

$$q_i = \frac{g_i(x^{k-1}) - g_i(x^k)}{f_i(x^k) - f_i(x^{k-1})}$$

2.3- Méthode de la valeur propre dominante (ORBACH et CROWE, 1971).

$$q_i = \frac{\lambda}{\lambda - 1}$$

λ = estimation de la valeur propre maximale de la matrice d'itération*

3- Méthodes de Quasi-Newton

M^k = approximation matrice jacobienne (ou son inverse) obtenue à partir de la relation de sécante généralisée

3.1 Broyden (1965)

$$M^{k+1} = M^k + (\Delta f^k - M^k P^k) \frac{(P^k)^t}{(P^k)^t \cdot (P^k)}$$

avec

$$\Delta f^k = f(x^{k+1}) - f(x^k)$$

et

$$P^k = x^{k+1} - x^k$$

3.2 Schubert (1970)

Formulation de la méthode de broyden spécialement adaptée aux matrices creuses

*La matrice d'itération Q est la matrice d'éléments $(\partial g_i / \partial x_j)$ qui est reliée à la matrice jacobienne par la relation :

$$J = I - Q$$

Tableau 1 : Méthodes de résolution des systèmes d'équations algébriques non linéaires utilisées dans les programmes de flowsheeting $f(x) = x - g(x) = 0$

1 Méthode de Newton-Raphson

Une approximation linéaire peut être obtenue par un développement en série de Taylor au 1er ordre de la fonction vectorielle f au voisinage du point courant x^k :

$$f(x^k + \delta x^k) \approx f(x^k) + j^k \delta x^k = 0 \quad (7)$$

Où j^k est la matrice jacobienne formée des éléments $\{\partial f_i / \partial x_j\}$. Ce choix conduit à la méthode de Newton-Raphson, notée NR, et correspond à prendre pour opérateur de la formule itérative générale la matrice jacobienne, soit $M^k = j^k$.

La méthode de Newton-Raphson a des propriétés théoriques intéressantes. La première de ces propriétés est l'existence d'un domaine d'attraction S qui contient la solution x^* et tel que, quel que soit x^0 appartenant à S , les estimations successives x^k restent dans S et convergent vers x^* . Cela garantit une certaine stabilité à la procédure itérative. La deuxième propriété est sa convergence superlinéaire, c'est à dire qu'il y a une suite $\{\delta^k\}$ qui converge vers zéro et telle que :

$$\|x^{k+1} - x^*\| \leq \delta^k \|x^k - x^*\| \quad k=0,1,\dots \quad (8)$$

ou $\|\cdot\|$ désigne la norme du vecteur. De plus, si la condition :

$$\| J(x^{k+1}) - J(x^*) \| \leq \eta \| x^k - x^* \| \quad (9)$$

Où η est une constante, est satisfaite, nous obtenons alors (au moins) une convergence quadratique :

$$\| x^{k+1} - x^* \| \leq \beta \| x^k - x^* \|^2 \quad k=0,1,\dots \quad (10)$$

Où β est une constante.

Au niveau des applications, une convergence quadratique signifie qu'au voisinage de la solution x^* , le nombre de chiffres exacts des variables est multiplié par 2 à chaque itération.

Une autre propriété intéressante de la méthode de Newton-Raphson est que ses performances théoriques ne sont pas affectées par des changements d'échelle sur les variables et les fonctions. Cependant, les performances d'un code (par exemple, un programme FORTRAN) correspondant à l'implantation de la méthode de Newton-Raphson peut dépendre du conditionnement du problème, car la sensibilité aux erreurs d'arrondis est fonction du conditionnement.

Les inconvénients suivants de la méthode de Newton-Raphson sont fréquemment cités. Le premier de ces inconvénients est qu'un problème particulier peut nécessiter pour converger une très bonne approximation initiale du vecteur solution. Cela est dû au fait

que le domaine d'attraction S peut être très petit, et que la méthode de Newton-Raphson est une méthode localement convergente. Actuellement l'intérêt est porté par les mathématiciens, numériciens et scientifiques pour le développement d'algorithmes globalement convergents, c'est à dire avec une probabilité d'échec nulle. Parmi les méthodes proposées, les méthodes de continuation ou d'homotopie différentielle semblent particulièrement adaptées aux cas des problèmes complexes. Cependant, il convient de souligner qu'en raison du coût d'utilisation de ces méthodes, nous ne pensons pas qu'elles puissent remplacer les méthodes de résolution globale via linéarisation en tant que procédure générale de résolution au sein d'un programme de flowsheeting. Pour résoudre un problème on devrait toujours essayer la méthode de Newton-Raphson avant d'avoir recours à une quelconque méthode d'homotopie ; si la méthode de Newton marche, elle sera une voie beaucoup plus efficace pour résoudre le problème. Par ailleurs, il est impensable que la sensibilité de la méthode de Newton-Raphson aux valeurs initiales soit un obstacle infranchissable. En effet, la connaissance physique des phénomènes mis en jeu permet, dans la majorité des problèmes, de générer automatiquement des estimations initiales raisonnables et de garantir ainsi une probabilité de réussite élevée.

Un autre inconvénient de la méthode de Newton-Raphson est qu'elle ne peut être utilisée lorsque la matrice jacobienne est singulière.

Cette singularité résulte le plus souvent du fait que le problème a été mal posé ou le modèle mathématique mal écrit. Dans ce cas, il paraît bien plus important de rechercher la cause de la singularité, plutôt que d'essayer de trouver une solution qui peut ne pas exister ou qui n'aura pas de signification physique.

La limitation la plus sérieuse à l'utilisation de la méthode de Newton-Raphson paraît être le temps de calcul lié à la nécessité de générer la matrice jacobienne et de résoudre un système linéaire à chaque itération. La génération de la matrice jacobienne implique l'évaluation de n^2 fonctions scalaires et pour certains termes cela peut être une opération très coûteuse. Ce coût est généralement pris comme équivalent à n évaluations de f , mais le coût exact varie d'un problème à l'autre ; il dépend notamment du degré de vide de la matrice et, de la disponibilité ou non des expressions analytiques des dérivées partielles.

Lorsque la matrice jacobienne est relativement facile à générer, la méthode de Newton-Raphson est très séduisante. Si l'obtention de tout ou partie de la matrice jacobienne est relativement coûteuse, d'autres méthodes de résolution via linéarisation peuvent être utilisées comme alternatives à la méthode de Newton-Raphson.

2.2 Méthodes Quasi-Linéaires

Lorsque l'approximation linéaire de la fonction vectorielle f est différente du développement en série de Taylor limité au premier ordre, c'est donc la méthode Quasi-Linéaire, notée QL.

$$f(x^k + \delta x^k) \approx f(x^k) + M^k \delta x^k = 0 \quad (11)$$

La matrice M^k doit être choisie de telle sorte qu'elle conduise à un processus itératif convergeant vers la solution cherchée, à partir des valeurs initiales. Cet objectif peut être atteint pour des approximations linéaires diverses conduisant généralement à une convergence linéaire, c'est à dire :

$$\| x^{k+1} - x^* \| \leq \beta \| x^k - x^* \|^2 \quad k=0,1,\dots \quad (12)$$

voire superlinéaire (équation 8).

Avec cette définition, les méthodes qui utilisent pour opérateur M^k une matrice diagonale, telles que la méthode de substitution successive, la méthode de Wegstein et la méthode de la valeur propre dominante (cf. tableau 1), peuvent être considérées comme appartenant à la classe des méthodes Quasi-Linéaires. L'objectif recherché est d'obtenir une approximation "simple" de la matrice jacobienne en ne calculant que les termes dominants, et ainsi réduire le temps calcul au niveau de

la génération de l'opérateur M^k et de la résolution du système linéaire (3). Cette diminution du temps calcul par itération compense ou non, suivant la nature du problème et le choix de l'approximation, l'augmentation du nombre d'itérations pour atteindre la convergence par rapport à la méthode de Newton-Raphson. Le choix des termes négligés dans la matrice jacobienne peut être basé sur une analyse des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, ou simplement sur le fait que ces termes sont difficiles ou coûteux à obtenir. C'est le cas habituellement des dérivées partielles des propriétés thermodynamiques au niveau de la simulation des opérations unitaires de Génie chimique.

2.3 Méthode de Quasi-Newton

Comme les méthodes Quasi-Linéaires, les méthodes de Quasi-Newton permettent de réduire le temps calcul nécessaire à la génération de la matrice jacobienne. En contre-partie, la convergence n'est plus quadratique mais seulement superlinéaire. Dans ces méthodes, l'approximation de la matrice jacobienne est obtenue à partir de l'information (valeurs des fonctions et des variables) générée au cours des itérations précédentes. La relation de base est la relation de sécante généralisée, souvent appelée équation de Quasi-Newton :

$$\Delta f^k = M^{k+1} p^k \quad (13)$$

avec

$$\Delta f^k = f(x^{k+1}) - f(x^k) \quad (14)$$

$$\text{et } p^k = x^{k+1} - x^k = \alpha^k \delta x^k \quad (15)$$

L'opérateur M^{k+1} peut être calculé par récurrence de manière à satisfaire la relation (13) par la formule

$$M^{k+1} = M^k + (\Delta f^k - M^k p^k) \frac{(V^k)^t}{(V^k)^t p^k} \quad (16)$$

Pour n'importe quel choix du vecteur V tel que $(V^k)^t p^k \neq 0$. Bien que de nombreuses méthodes de Quasi-Newton aient été proposées (voir par exemple SOLIMAN (1985)), la méthode de BROYDEN (1965 et 1969) reste la plus largement utilisée. Elle repose sur le choix $v^k = p^k$, ce qui conduit à la formule :

$$M^{k+1} = M^k + (\Delta f^k - M^k p^k) \frac{(p^k)^t}{(p^k)^t p^k} \quad (17)$$

Pour éviter de résoudre à chaque itération le système linéaire

$$M^{k+1} \delta x^{k+1} = -f(x^{k+1}) \quad (18)$$

BROYDEN suggère de générer directement une approximation de l'inverse de la matrice jacobienne, soit $H^{k+1} = (M^{k+1})^{-1}$ par la formule de récurrence suivante :

$$H^{k+1} = H^k + \frac{(P^k - H^k \Delta f^k) (P^k)^t H^k}{(P^k)^t H^k (P^k)} \quad (19)$$

Il y a un inconvénient à l'utilisation de cette dernière méthode. Lorsqu'elle est utilisée pour résoudre des systèmes de grande dimension, l'approximation de l'inverse de la matrice jacobienne tend à devenir une matrice pleine alors que la matrice jacobienne est creuse. De même, la formule de récurrence basées sur l'équation 17 ne préserve pas la vacuité du jacobien et s'avère alors de peu d'utilité pour la résolution globale des problèmes de grande dimension. SCHUBERT (1970) a montré comment la formule de Broyden pouvait être modifiée pour maintenir le degré de vide du jacobien.

Soit m_i^k la ligne de M^k qui représente une approximation du gradient de la $i^{\text{ème}}$ fonction f_i à l'itération K . La formule de récurrence de SCHUBERT s'écrit :

$$m_i^{k+1} = m_i^k + \left\{ \frac{(f_i^{k+1} - (1 - \alpha^k) f_i^k) (f_i^k)^t}{(P_i^k)^t (P^k)} \right\} \quad (20)$$

Où P_i^k est un vecteur dérivé du vecteur P^k en mettant à zéro chaque élément de P^k qui correspond à un élément de m_i^k qui est une valeur connue et qui ne doit pas être modifiée par la formule de récurrence (20).

Les méthodes de Broyden et Broyden-Schubert sont des méthodes localement convergentes avec une convergence généralement considérée comme superlinéaire. Leur vitesse de convergence dépend de la matrice d'initialisation M^0 qui peut être prise égale, par exemple, à l'une quelconque des matrices des méthodes présentées dans le tableau 1, à savoir : matrice jacobienne, matrice identité ou matrice diagonale. De plus, contrairement à la méthode de Newton-Raphson, leurs performances sont affectées par des changements d'échelle sur les variables et un reconditionnement du problème peut s'avérer nécessaire.

L'efficacité relative des méthodes de Newton-Raphson, Quasi-Linéaires, Broyden et Broyden-Schubert dépend essentiellement de la dimension du système d'équations non linéaires à résoudre et du coût d'obtention des valeurs des dérivées partielles. Ainsi, suivant l'environnement et le type du problème à résoudre le choix est fait sur l'une ou l'autre de ces méthodes. Il est à noter que les méthodes Quasi-linéaires et les méthodes de Quasi-Newton ont toutes pour objectif de trouver, à moindre coût, de bonnes approximations de la matrice jacobienne.

Dans ce paragraphe, sont présentés les méthodes de résolution des systèmes d'équations algébriques non linéaires, sans mention particulière sur les problèmes liés à la dimension du système. Il est à rappeler que le modèle mathématique représentant le fonctionnement en régime permanent d'un procédé chimique renferme quelque milliers, voire quelques dizaines de milliers d'équations, chaque équation ne faisant intervenir qu'un

nombre faible de variables ; on dit alors que l'on est en présence d'un système creux.

Ainsi, bien que toutes les méthodes exposées puissent théoriquement être utilisées pour résoudre le système original, une résolution efficace ne peut être obtenue que si des techniques spécialement adaptées au traitement de systèmes creux et de grande taille sont mises en oeuvre. C'est à ce niveau que se situent les différences fondamentales entre les approches proposées pour résoudre les problèmes de flowsheeting. Excepté dans l'approche globale, l'idée maîtresse est la décomposition du système en sous-systèmes de taille plus faible et la recherche de sous-ensembles réduits de variables itératives. La première de ces approches, aussi bien historiquement que par sa fréquence d'utilisation, est l'approche modulaire séquentielle.