

6/01
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
En vue de l'obtention du diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE



Etudié par :
M. SADAT KACEM

Proposé et dirigé par :
Mme. R. DERRICHE

Promotion juin 2001.

ENP, 10. avenue Hassen Badi El-Harrach -Alger-

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour

leurs disponibilités et sacrifices ;

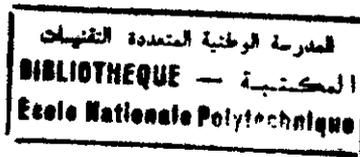
A mes grands-parents ;

A mes frères et mes sœurs ;

A toute ma famille ;

A tous ceux qui me sont chers.

Mounir



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales* du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de **Mme R.Derriche**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique ; Qu'elle en soit chaleureusement remerciée pour son aide et ses conseils précieux.

Je tiens également à remercier :

Monsieur **E.H. Benyoussef**, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury .

Madame **F. Souahi**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, et Madame **S. Bouchtaoui**, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à Aïssa, Abderrahmane, Rachid ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

إن هذا العمل يهدف إلى حساب التوازنات سائل بخار للخلائط الثنائية من المركبات التربينية، بواسطة المعادلة حسب الحالة لبينج روبنسون، مع إيجاد معاملات التأثير المتبادل، ثم تعميم الدراسة إلى خلائط أكثر تعقيدا، الزيت الأساسي.

الكلمات المفتاحية : توازن، سائل، بخار، زيت أساسي.

Résumé :

Nous sommes intéressés dans ce travail au calcul des équilibres liquide-vapeur pour des mélanges binaires de composés terpéniques par l'équation d'état de Peng-Robinson tout en établissant les paramètres d'interaction binaires, avec l'extension des calculs aux mélanges plus complexes : Huile essentielle.

Mots clés : équilibre, liquide, vapeur, huile essentielle.

Abstract :

Our principal interests in this work are the calculation of vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of a terpenic component using the Peng-Robinson equation of state with optimisation of the binary interaction parameters, and extension of the calculation for complex mixtures: Essential oil.

Keywords: Equilibrium, liquid, vapor, essential oil.

Symboles



Alphabet romain

P : pression
T : température
V : volume
 v : volume molaire
R : constante des gaz parfaits
 y : fraction molaire en phase vapeur
 x : fraction molaire en phase liquide
 f : fugacité
Z : facteur de compressibilité
N : nombre de constituant
 k : paramètre d'interaction binaire
K : coefficient d'équilibre
S : entropie
H : enthalpie
A, B, C : paramètre de l'équation du viriel
et de l'équation d'Antoine
 a, b : paramètre d'équation d'état
V/F : taux de vaporisation

Alphabet grec :

γ : coefficient d'activité
 μ : potentiel chimique
 ϕ : coefficient de fugacité
 ω : facteur acentrique
 Λ : paramètre de l'équation de Wilson
 ϵ, ξ : tolérances

Indice :

c : critique
b : ébullition
i, j : constituants
r : réduit
exp : expérimental
cal : calculé

Exposant :

(0) : saturation
ex : excès
l : liquide
v : vapeur

Sommaire

Introduction Générale	01
------------------------------	----

Chapitre I : Généralité sur les huiles essentielles

I	Introduction	03
II	Définition	03
III	Les procédé d'extraction des produits odorants	03
III.1	Entraînement à la vapeur d'eau	04
III.2	Hydrodistillation	04
III.3	Expression à froid	04
III.4	Extraction par solvants organiques volatils	04
III.5	Extraction par solvants fixe	04
III.6	Extraction par le dioxyde de carbone liquide ou super-critique	05
IV	Composition chimique	05
IV.1	Hydrocarbures	06
IV.2	Composes oxygènes	07
V	Propriétés physiques et organoleptiques des huiles essentielles	08

Chapitre II : Généralités sur les équilibres thermodynamiques « liquide-vapeur »

I	Introduction	10
II	Variance ou degré de liberté	10
III	Equilibre d'un système liquide-vapeur	11
IV	Diagramme d'équilibre liquide-vapeur	14
IV.1	Les états liquide et vapeur	14
IV.2	Cas des mélanges binaires	15
IV.3	Cas des mélanges ternaires	16
IV.4	Azéotropie	18

Chapitre III : Modélisation : Equations d'état et modèles thermodynamiques

I	Introduction	22
II	Le gaz parfait-loi des états correspondants	22
III	Equations d'état cubiques	23

I	Introduction	22
II	Le gaz parfait, loi des états correspondants	22
III	Equations d'état cubiques	23
III.1	Equation de Van Der Waals	23
III.2	Equation de Redlich-Kwong	25
III.3	Equation de Soave- Redlich-Kwong	26
III.4	Equation de Peng-Robinson	26
IV	Equations d'état non cubiques	27
IV.1	Equation du viriel	27
IV.2	Equation de Benedict-Webb-Rubin	28
V	Extension des équations d'état aux mélanges	30
V.1	Le paramètre d'interaction binaire	30
VI	Les modèles thermodynamiques	34
VI.1	Introduction	34
VI.2	Les modèles semi-prédictifs	35
VI.3	Les modèles prédictifs de contribution de groupe	37
VII	Conclusion	39

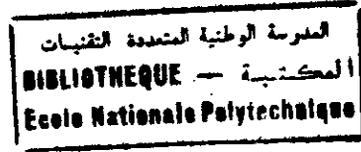
Chapitre IV : Méthodes numériques de calcul des équilibres liquide-vapeur

I	Informatique et génie chimique	42
II	Méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur par les équations d'état cubiques	42
II.1	Propriétés d'un équilibre liquide-vapeur	42
II.2	Calcul du point de bulle	43
II.3	Calcul du point de rosé	45
II.4	Calcul du coefficient d'équilibre	46
II.5	Calcul du flash isotherme	47
III	Détermination des caractéristiques des corps pur	50
III.1	Détermination des paramètres des corps purs par la méthode de contribution de groupe	50
III.2	Méthode d'optimisation du coefficient d'interaction binaire	51

Chapitre V : simulation numériques des équilibres liquide-vapeur

I	Introduction	54
II	Les programmes élaborés	54
II.1	Le programme de calcul de la température de bulle	54
II.2	Le programme de calcul du flash isotherme	55
III	Simulation des équilibres liquide-vapeur	58
III.1	Estimation des paramètres critiques	58
III.2	Etude des systèmes binaires	58

Conclusion générale
Annexes
Bibliographie



INTRODUCTION GENERALE

La préparation industrielle d'un produit implique que le procédé utilisé soit économique, fiable, souple, simple, assure la sécurité et l'hygiène, respecte l'environnement et donne un produit de haute qualité. En conséquence, la mise au point d'un procédé est a priori complexe.

Les opérations unitaires sont des procédés mettant en jeu des transferts de nature physique ; elles visent à concentrer ou à séparer les constituants d'un mélange. Le choix de l'une ou de l'autre dépend de différentes considérations ; nous pouvons citer parmi ces considérations, la possibilité effective de la séparation sur des bases thermodynamiques, nécessite une différence appréciable de température d'ébullition dans le cas d'une distillation par exemple, et aussi le souhait d'économiser de l'énergie ou de diminuer les frais de fonctionnement ainsi que celui d'abaisser les coûts d'investissement.

La connaissance des équilibres liquide-vapeur demeure indispensable pour l'étude de la séparation des mélanges ; puis, il reste à l'ingénieur de génie chimique de modéliser les phénomènes et de résoudre les systèmes d'équations par des méthodes graphiques, analytiques et plus souvent numériques. C'est dans ce cadre que notre travail sur le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges d'huiles essentielles se situe .

Afin de bien cerner le problème des équilibres liquide-vapeur, nous proposons le plan suivant :

- ✓ Le premier présente des généralités sur les huiles essentielles ;
- ✓ Le second est consacré à la description d'une façon générale de la thermodynamique des équilibres liquide-vapeur ;
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous allons développer quelques équations d'états et modèles thermodynamiques ;
- ✓ Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation des méthodes numériques pour le calcul des équilibres liquide-vapeur ;
- ✓ Dans le cinquième chapitre, nous allons procéder à la simulation par ordinateur des équilibres liquide-vapeur ainsi que la validation des résultats obtenus ;
- ✓ Enfin , une conclusion fera la synthèse de notre travail.

Premier Chapitre

GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES

I. INTRODUCTION

II. DEFINITION

III. LES PROCEDES D'EXTRACTION DES PRODUITS ODORANTS

III.1 *Entraînement à la vapeur d'eau*

III.2 *Hydrodistillation*

III.3 *Expression à froid*

III.4 *Extraction par solvants organiques volatils*

III.5 *Extraction par solvant fixe*

III.5.1 *Macération*

III.5.2 *Enfleurage*

III.6 *Extraction par le dioxyde de carbone liquide ou super-critique*

IV. COMPOSITION CHIMIQUE

IV.1 *Hydrocarbures*

IV.1.1 *Composés aromatiques*

IV.1.2 *Composés terpéniques*

IV.2 *Composés oxygénés*

V. PROPRIETES PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES DES HUILES ESSENTIELLES

I. INTRODUCTION

Jusqu'au Moyen Age, l'art de la distillation est utilisée pour la préparation des eaux distillées. Quand une huile essentielle apparaît à la surface de l'eau, elle est considérée comme un sous-produit indésirable. La première description authentique d'une huile essentielle est attribuée au médecin catalan Arnold de Villanova (1235-1311), qui fit cependant l'apologie des qualités médicales des eaux distillées, encore utilisées dans toutes les pharmacopées du Moyen Age... et même au-delà.

Au début de la Renaissance, le grand médecin suisse Paracelse (1493-1541) émet sa théorie de la *quinta essentia* (quintessence). Pour Paracelse, cette quintessence est la partie réellement efficace de chaque drogue et doit être le but de la pharmacie.

II. DEFINITION [cité par1]

Une huile essentielle est définie comme étant une matière volatile de constitution complexe de composés organiques, dérivée par un procédé physique à partir d'une matière odorante d'une forme botanique. Le terme « *huile* » souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances, le terme « *essentielle* » se comprenant comme la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons.

Les huiles essentielles sont définies d'après :

- La matière végétales d'où elles proviennent ;
- Leur mode d'obtention ;
- Leur composition chimique.

III. LES PROCEDES D'EXTRACTION DES PRODUITS ODORANTS [cité par1]

Les huiles essentielles sont largement répandues dans la règne végétal dont certaines familles à haute teneur en matière odorante. Dans une même plante, elles peuvent être présentes à la fois dans différentes organe, la composition des essences pouvant varier d'un

organe à l'autre.

L'extraction de produits odorants et à haute valeur ajoutée telle que les huiles essentielles se fait par différentes méthodes, les techniques les plus connues sont :

III.1 Entraînement à la vapeur d'eau

Ce procédé est basé sur le fait que la plupart des composés odorant volatils contenus dans les végétaux sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau. L'opération consiste à placer les plantes ou organe de la plante dans un alambic traversé par un courant de vapeur d'eau ; les constituants volatils sont entraînés, condensés puis recueillis sous forme de distillat ; l'huile est séparée par décantation.

III.2 Hydrodistillation

Cette méthode consiste à placer le matériel végétal directement dans l'eau, porté ensuite à l'ébullition.

III.3 Expression à froid

Cette méthode concerne uniquement les huiles essentielles d'agrumes telles que oranges douces, citron, ... du fait de leur sensibilité à la chaleur. Elles sont donc extraites du péricarpe frais des agrumes par différentes modes d'expression.

III.4 Extraction par solvants organiques volatils

Les huiles essentielles ont la propriétés d'être soluble dans la plupart des solvants organiques particulièrement l'hexane et le pentane. L'épuisement de la matière organique s'effectue généralement à froid dans des appareils clos.

Le produit contenu après évaporation du solvant, est appelé « *concrète* » ; ensuite il subit un traitement par de l'alcool absolu (éthanol), une phase est obtenue appelée « *absolue* » qui contient la majeure partie des composés oxygénés.

III.5 Extraction par solvant fixe

Les solvants fixes utilisés sont principalement les matières grasses ; l'extraction peut se faire à chaud « *macération* » ou à froid « *enfleurage* ».

III.5.1 Macération

Le procédé consiste à tremper la matière végétale dans la graisse chaude pendant une durée de 12 à 48 heures. L'extraction du parfum dissous se fait par l'alcool absolu (éthanol) dans lequel les corps sont peu solubles. Les composés volatils extraits par la fraction éthanolique sont isolés par simple distillation de l'éthanol.

III.5.2 Enfleurage

Cette technique est réservée aux organes végétaux particulièrement fragiles (les fleurs). Le procédé d'extraction est analogue à celui de la macération sauf que la graisse utilisée est à la température ambiante.

III.6 Extraction par le dioxyde de carbone ou super-critique

Il s'agit d'un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états, liquide ou super-critique. Cette méthode est basée sur le fait que certains gaz, notamment le dioxyde de carbone dans des conditions de pression dites critiques ou super-critiques présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés dont certains composés des huiles essentielles.

Ce procédé présente un inconvénient d'exiger des pressions élevées donc une technologie avancée.

IV. Composition chimique [2]

Les huiles essentielles sont constituées :

IV.1 Hydrocarbures

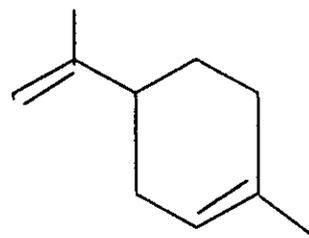
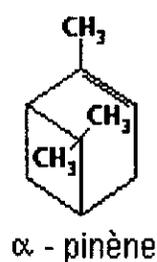
On distingue les hydrocarbures aromatiques et terpéniques :

IV.1.1 Composés aromatiques

Ils sont caractérisés par l'existence dans leur formule d'un cycle à six atomes de carbone avec trois doubles liaisons alternées.

VI.1.2 Composés terpéniques

À part le cyclopropane, les cyclanes constituent une partie de l'essence ordinaire. Plusieurs hydrocarbures insaturés cycliques, de formule générale ($C_{10}H_{16}$), se trouvent dans les essences naturelles parfumées qui sont distillées à partir de végétaux. Ces hydrocarbures sont appelés terpènes et comprennent le pinène (dans la térébenthine) et le limonène (dans les essences de citron et d'orange) comme le présente la **Figure 1**



Limonène

Figure 1.1

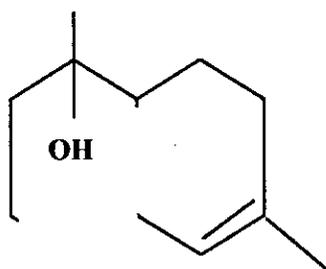
Les terpènes sont présents dans les végétaux, dont ils sont souvent les constituants odoriférants et dont on sait depuis très longtemps les extraire sous la forme d' *huiles essentielles*.

Tous les composés terpéniques se présentent comme des polymères de l'isoprène. L'étude des structures, des réactions et des synthèses des terpénoïdes a joué un rôle extrêmement important dans le développement de la chimie organique. Ceux-ci constituent l'une des bases des industries des parfums, des arômes, des colorants alimentaires. En outre, ils possèdent parfois des propriétés physiologiques puissantes et spécifiques: vitamines, hormones ou phéromones d'invertébrés, substances de croissance de végétaux, alcaloïdes, antimitotiques.

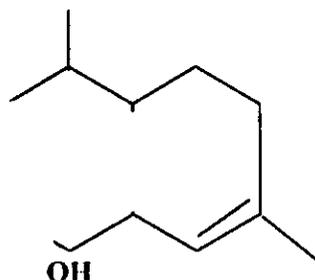
Les terpènes sont des hydrocarbures, mais de nombreux dérivés fonctionnels de structure apparentée (alcools, aldéhydes, cétones, acides) sont également considérés comme des composés terpéniques. On distinguera : les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), diterpènes ($C_{20}H_{32}$), triterpènes ($C_{30}H_{48}$), et tétraterpènes.

IV.2 Composés oxygénés

Comme les alcools, éthers-oxydes, phénols, cétones, esters, aldéhydes, acides, lactones et les composés sulfurés, la **Figure 1.2** présente un exemple sur les composés terpéniques oxygénés.



α -Terpinéol



Menthol

V. PROPRIETES PHYSIQUES ET ORGANOLLEPTIQUES DES HUILES ESSENTIELLES [cité par 1]

Parmi les diverses caractéristiques des huiles essentielles, certaines sont relatives à des propriétés qui font impression sur les organes des sens et plus particulièrement sur le goût et l'odorat, on les classe sous le nom « *organoleptique* » :

- **Aspect** : Généralement liquide à température ambiante ;
- **Couleur** : Incolore à jaune pâle à quelques exceptions telle que l'huile essentielle de camomille romaine dont la couleur est bleu clair.
- **Densité** : Inférieure à 1, mais l'exception est faite pour les huiles essentielles de cannelle, girofle et sassafras.

Cette propriété permet de donner une idée sur la composition des huiles essentielles :

- Densité inférieure à 0.90 et indice de réfraction faible, l'huile essentielle considéré présente une forte proportion en terpènes.
- Densité supérieure 0.90 et indice de réfraction élevé, présence de composés appartenant à la série aromatique.
- **Pouvoir rotatoire** : Cette propriété nous renseigne sur l'activité optique d'une molécule. Généralement les huiles essentielles possèdent un pouvoir rotatoire élevé ce qui nous permet de dire qu'elles sont composées principalement de composés asymétriques.

- **Solubilité** : L'huile est composée de molécules peu polaires donc peu solubles dans l'eau, mais soluble dans les alcools à titre élevé et dans la plupart des solvants organiques.

Le tableau suivant donne un exemple d'une huile essentielle d'agrumes qui est constituée généralement d'une grande partie de composés terpéniques et en plus faible quantité de dérivés oxygénés.

Nom du constituant	Teneur relative (%)
α -pinène	0.506
Myrcène	0.509
β -pinène	1.893
d-limonène	95.440
Terpinène	0.03
Terpinolène	0.02
Octanal	0.07
Linalool	0.178
Citral	0.015
Terpinéol	0.017
Décanal	0.034
Carveol	0.038
Carvone	0.149
Geranial	0.013
2,4 décadienal (E,E)	0.019
Tetradécanal	0.015
2,4,9,11 dodecatrénal-2,6,10-triméthyl	0.013

Tableau 1.1 : Exemple d'une composition d'huile essentielle[3].

Deuxième Chapitre

GENERALITES SUR LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES « LIQUIDE-VAPEUR »

- I. INTRODUCTION**
- II. VARIANCE OU DEGRE DE LIBERTE**
- III. EQUILIBRE D'UN SYSTEME LIQUIDE-VAPEUR**
- IV. DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR**
 - IV.1 Les états liquide et vapeur**
 - IV.2 Cas des mélanges binaires**
 - IV.3 Cas des mélanges ternaires**
 - IV.4 Azéotropie**

I. INTRODUCTION

La connaissance des lois d'équilibre entre phases, par une analyse thermodynamique du système ou, tout simplement, par une série d'expériences, est fondamentale pour savoir si une séparation est possible ou non. L'examen des courbes d'équilibre permet d'apprécier a priori si l'opération unitaire envisagée sera plus ou moins difficile à réaliser.

L'état d'équilibre est une balance de tous les potentiels qui peuvent être la cause du changement macroscopique.

Actuellement, pour les scientifiques l'équilibre peut être supposé quand le changement est détectable par les appareils de mesures disponibles.

A la différence des corps purs, selon les conditions de température et de pression, un mélange peut se répartir en plusieurs phases de compositions différentes. Nous avons donné ici la priorité à l'étude des équilibres liquide-vapeur, car ils interviennent lors de la séparation des constituants d'un mélange par distillation ; les chaleurs latentes sont mise à profit lors des transferts énergétiques. Enfin, la connaissance de ces équilibres est indispensable pour la simulation et l'optimisation des opérations de génie chimique.

II. VARIANCE OU DEGRE DE LIBERTE [cité par 4]

Un état d'un système dépend de la pression, de la température et des concentrations des phases existantes ; ces paramètres «intensifs» définissant un état d'équilibre ne sont pas fixés arbitrairement car ils ne sont pas indépendants.

Ainsi ; la détermination quantitative de l'équilibre d'un système nécessite la connaissance, au minimum, de λ paramètres. Ce nombre λ (ou nombre de degré de liberté) est appelé **variance**. Son calcul est effectué au moyen de la règle de phases ou règle de **GIBBS** :

Le système étant composé de k constituants répartis en f phases. En plus, si on a r réactions chimiques indépendantes.

$$\lambda = k - r - f + 2 \quad (2.1)$$

III. EQUILIBRE D'UN SYSTEME LIQUIDE-VAPEUR « COEFFICIENT D'EQUILIBRE » [5,6]

Soit un système formé de k constituants entre f phases à la température T sous la pression P . le système est en équilibre lorsque les conditions suivantes sont remplies :

- ✓ **Equilibre thermique** : la même température dans les f phases.
- ✓ **Equilibre mécanique** : la même pression dans les f phases.
- ✓ **Equilibre chimique** : qui s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités¹ :

$$\mu_i^l = \mu_i^v \text{ ou } f_i^l = f_i^v \quad i=1,k \quad (2.2)$$

Nous avons pour des variations isothermes du potentiel chimique :

$$dg_T = RT d \ln f_i = d\mu_i \quad (2.3)$$

Si la température est inférieure à la température critique de tous les constituants, alors la tension de vapeur est définie pour chacun d'entre eux.

La fugacité f_i^l du composant i dans la phase liquide est fonction de la température, de la pression, de la fraction molaire x_i :

$$f_i^l = \varphi_i^l x_i P \quad (2.4)$$

Où φ_i^l est le coefficient de fugacité de la phase liquide, fonction de la température, la pression et la composition.

De même pour la phase vapeur :

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (2.5)$$

¹la fugacité joue pour le fluide réelle le rôle que jouait la pression pour le gaz parfait .

les coefficients de fugacité peuvent être exprimés par l'équation suivante :

$$\varphi_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_i} \left(\frac{-}{v_i} - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (2.6)$$

\overline{v}_i : les volumes molaires partiels déterminés à partir d'équations d'état.

La principale difficulté est de décrire correctement l'état liquide représenté souvent par un liquide quasi incompressible et une vapeur quasi parfaite sous faible pression. Il est généralement préférable d'utiliser pour la phase liquide le coefficient d'activité γ_i^l lié à la fugacité par :

$$f_i^l = \gamma_i^l x_i f_i^{ol} \quad (2.7)$$

d'où l'équation d'équilibre suivante :

$$\gamma_i^l x_i f_i^{ol} = \varphi_i^v y_i P \quad (2.8)$$

Où f_i^{ol} est l'état de référence définie arbitrairement, la **convention symétrique** propose qu'on prenne les fugacités f_i^o comme fugacité du liquide i pur à la température T et la pression P de la solution, d'où : $\gamma_i^l \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$.

Cette convention est utile pour des mélanges de liquides à faible pression :

$$f_i^{ol} = P_i^{ol} \varphi_i^o \check{P}_i \quad (2.9)$$

Avec \check{P}_i est un facteur appelé **correction de POYNTING** :

$$\check{P}_i = \exp \left[\frac{i}{RT} \int_{P_i^0}^P v_i' dP \right] \quad (2.10)$$

Et φ_i^0 coefficient de fugacité du corps pur (vapeur saturante) à la température et à la pression P_i^0 est égale :

$$\varphi_i^0 = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_i^0} \left(v_i^v - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (2.11)$$

on introduit la notion de **coefficient d'équilibre** comme le rapport des fractions molaires en phase vapeur et liquide :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.12)$$

Donc :

$$K_i = \frac{P_i^0 \varphi_i^0 \check{P}_i}{P \varphi_i^v} \gamma_i^l \quad (2.13)$$

Remarque :

A faible pression, les coefficients de fugacité peuvent s'éliminer mutuellement et la correction de **POYNTING** est voisine de 1, et de plus si on peut négliger les déviations à l'idéalité ($\gamma_i^l \rightarrow 1$) donc on peut écrire :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \quad (2.14)$$

C'est la loi de **RAOULT** pour les solutions idéales et à faible pression.

VI. DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

VI.1 LES ETATS LIQUIDE ET VAPEUR [5,6]

La courbe de tension de vapeur est limitée dans le domaine de faibles températures par le point triple, qui représente les conditions dans lesquelles coexistent les phases solide, liquide et vapeur, et, à haute température, par le point critique.

La connaissance de la courbe de tension de vapeur est indispensable pour repérer les états de la matière, liquide et vapeur en particulier.

L'application de la condition d'équilibre permet d'établir la relation de **Clapeyron**¹ :

$$\frac{dP^0}{dT} = \frac{\Delta H^v}{T\Delta V} \quad (2.15)$$

Pour intégrer cette relation des simplifications ont été proposées on peut considérer les deux hypothèses loin du point critique, que le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur, et que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, d'où la l'expression suivante :

$$\frac{dP^0}{P^0} = \frac{\Delta H^v}{RT^2} dT \quad (2.16)$$

Si l'on admet que la chaleur de vaporisation est constante, l'expression précédente peut être intégrée sous la forme :

$$\ln \frac{P_2^0}{P_1^0} = -\frac{\Delta H^v}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (2.17)$$

Un très grand nombre de relations ont été élaborées pour représenter l'évolution de la tension de vapeur avec la température parmi ces relations l'équation d'**Antoine** qui donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température nettement inférieure à la température critique, correspond à une adaptation de l'équation de **Clapeyron** à l'aide des données expérimentales :

$$\log_{10} P^0 = a - \frac{b}{c + T} \quad (2.18)$$

Cette relation permet d'atteindre une excellente précision, les paramètres a , b et c sont spécifiques de la substance considérée.

VI.2 CAS DES MELANGES BINAIRES [5.9]

Considérons un mélange binaire, on porte en abscisse les compositions ; c'est à dire la fraction molaire du constituants le plus volatil qui à la plus faible température d'ébullition ou de tension de vapeur la plus élevée.

Le point M dans la Figure 2.1 à composition comprise entre celles des phases liquide B et vapeur A ; il représente donc un mélange hétérogène liquide-vapeur ; ainsi que tous les points situés dans l'aire fermée représentent des mélanges liquide-vapeur .

A pression constante on chauffe le mélange liquide jusqu'à atteindre le point D courbe de *bulle*, le liquide commence à bouillir à la température T_1 et les premières bulles de vapeur ainsi formées auront une composition z .

Si on continue à chauffer à T_2 , on atteint un point tel que M la composition globale n'a pas changé, mais nous sommes en présence de deux phases liquide et vapeur de compositions différentes x_1 et y_1 .

Si on part d'une température assez élevée le mélange est entièrement gazeux, par refroidissement en atteint le point C les premières gouttes de liquide apparaissent : la courbe correspondante est appelé courbe de *rosée*.

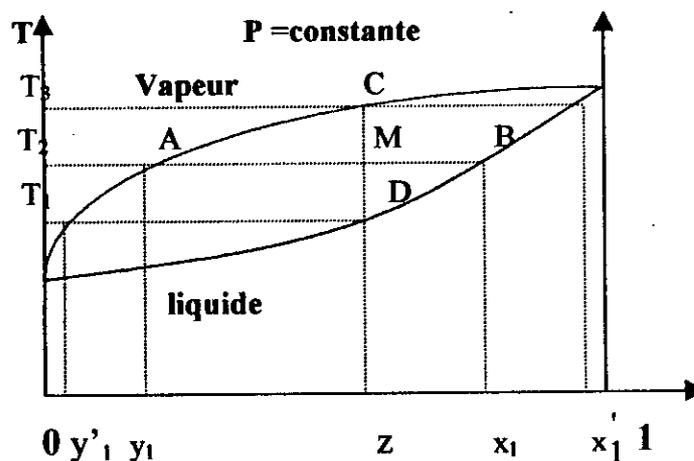


Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre liquide- vapeur isobare.

VI.3 CAS DES MELANGES TERNAIRES [5,7]

Dans le cas des mélanges ternaires il est surtout intéressant de connaître la température d'ébullition en fonction de la composition, la représentation se fait à l'aide d'un diagramme triangulaire, les sommets représentent les compositions du système ; les trois cotés les binaires formés par deux des trois constituants.

La **Figure 2.2** montre que l'intersection des surfaces de bulle et de rosée avec un plan isotherme détermine deux courbes le long desquelles les points représentant des mélanges à l'équilibre se correspondent par couples.

Un point situé entre les deux surfaces représente un système biphasique, les points représentatifs des deux phases en équilibre étant situés sur les surfaces de bulle et de rosée, et sur les deux courbes correspondant à la température considérée. Ils sont alignés avec le point représentant le mélange global, en raison des relations linéaires imposées par les bilans matière.

Si l'on se propose d'étudier l'ébullition à pression constante, on choisit un point **M** du triangle des compositions ; en ce point on élève une perpendiculaire sur laquelle on porte la température T_E à laquelle le mélange commence à bouillir **Figure 2.3** ; lorsque **M** varie, T_E décrit une surface dite « *nappe d'ébullition* ».

Si on porte au contraire T_R , température à laquelle la vapeur commence à se liquéfier, on obtient la « *nappe de rosée* ». ces surfaces se rencontrent aux points figuratifs des constituants purs et éventuellement aux mélanges azéotropiques.

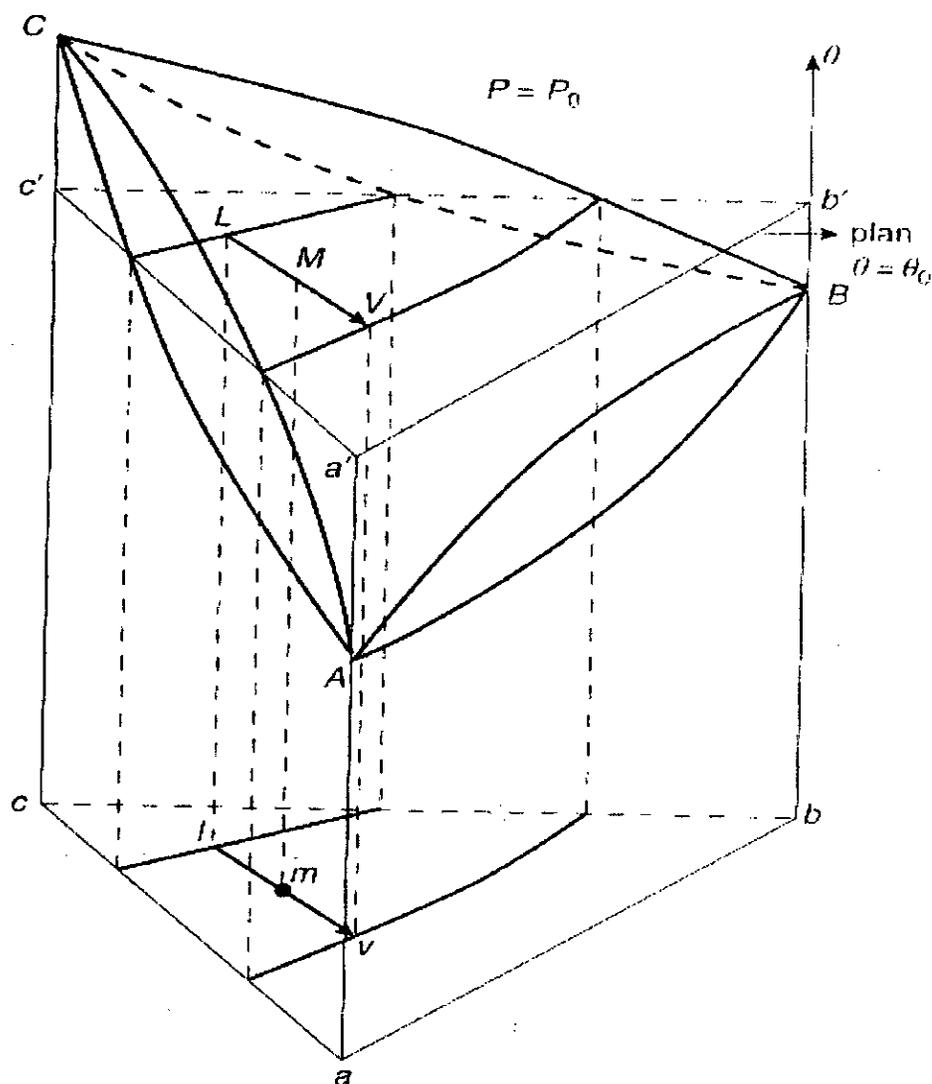


Figure 2.2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare d'un mélange ternaire.

Pour éviter la représentation dans l'espace on coupe ces surfaces par des plans horizontaux à température donnée et on projette ces sections isothermes sur un même plan ; à chaque T correspond une isotherme d'ébullition **E** et une isotherme de rosée **R**.

La **Figure 2.4** représente trois paires d'isothermes des mélanges Benzène-Toluène-Xylène, les mélanges situés sur **E111** ; bouillent à 111°C . A la pression considérée le système est entièrement défini ; les compositions sont indiquées par la droite conjuguée **LV**.

Les points situés sur les côtés du triangle représentent la composition des binaires : liquide et vapeur.

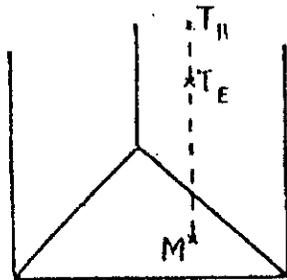


Figure 2.3

Ebullition et refroidissement d'un système ternaire

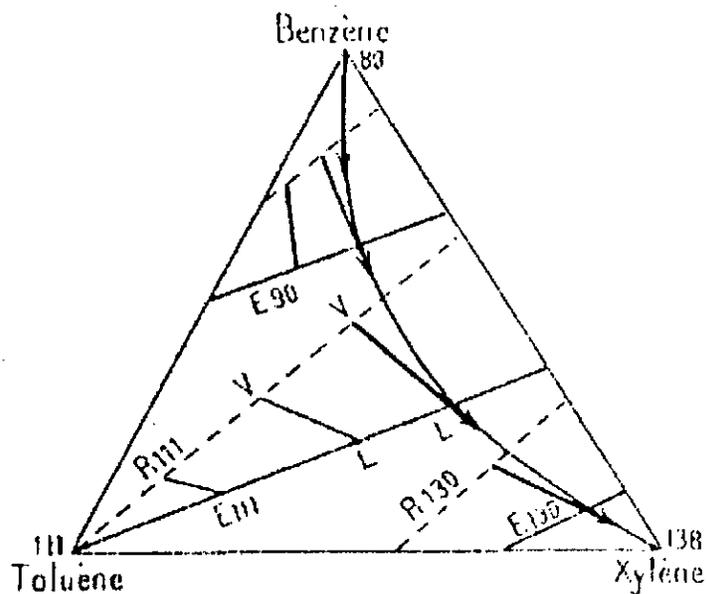


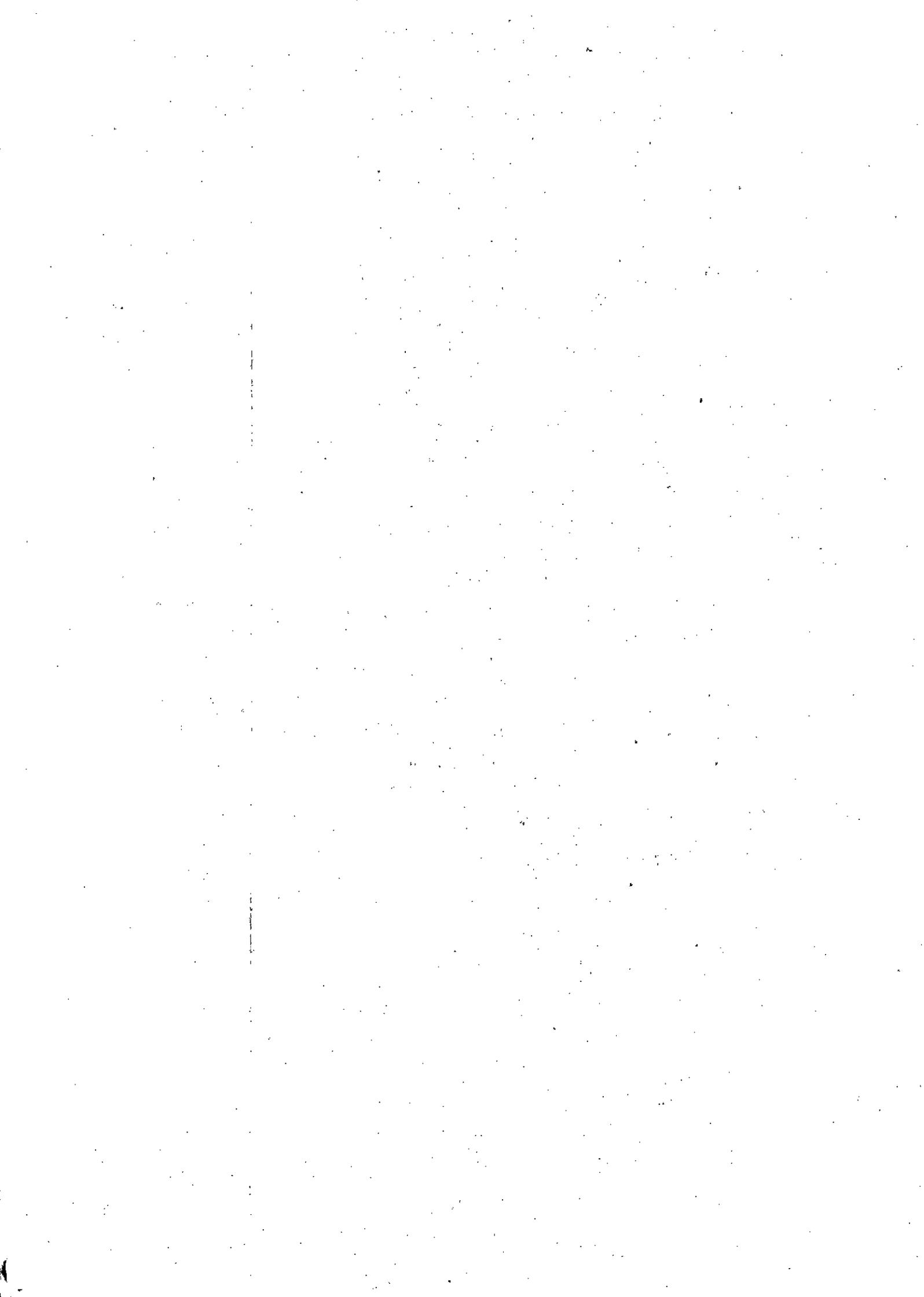
Figure 2.4

Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un système ternaire.

VI.4 AZEOTROPIE [5, 7]

L'apparition d'un extremum de la courbe de bulle n'est pas spécifique de tels systèmes ; les déviations à l'idéalité ou la volatilité voisine des constituants du mélange peuvent provoquer ce phénomène, dans ce cas les pressions de bulle et de rosée ont la même valeur et les phases liquide et vapeur ont la même composition. L'équilibre liquide-vapeur n'est donc pas sélectif ; l'extremum est appelé *azéotrope* : un mélange azéotrope ne peut être séparé par distillation.

➤ L'application de la distillation simple ou de la rectification obéit aux mêmes principes que ceux observés dans le cas de système à fuseau simple (Equilibre et pas d'échange thermique entre l'intérieur et l'extérieur du système en cours de distillation). Cependant, compte tenu que pour la composition azéotrope le liquide et la vapeur ont la même composition, le diagramme peut être décomposé en deux parties similaires chacune à un diagramme de distillation d'un système à fuseau simple. Dans le cas de la distillation simple, on observera la même impossibilité à séparer un mélange binaire en ses deux constituants purs. Dans le cas de la rectification du système eau - éthanol par exemple, on obtiendra en haut de la colonne le mélange azéotrope à 95 % d'éthanol et dans la cuve,



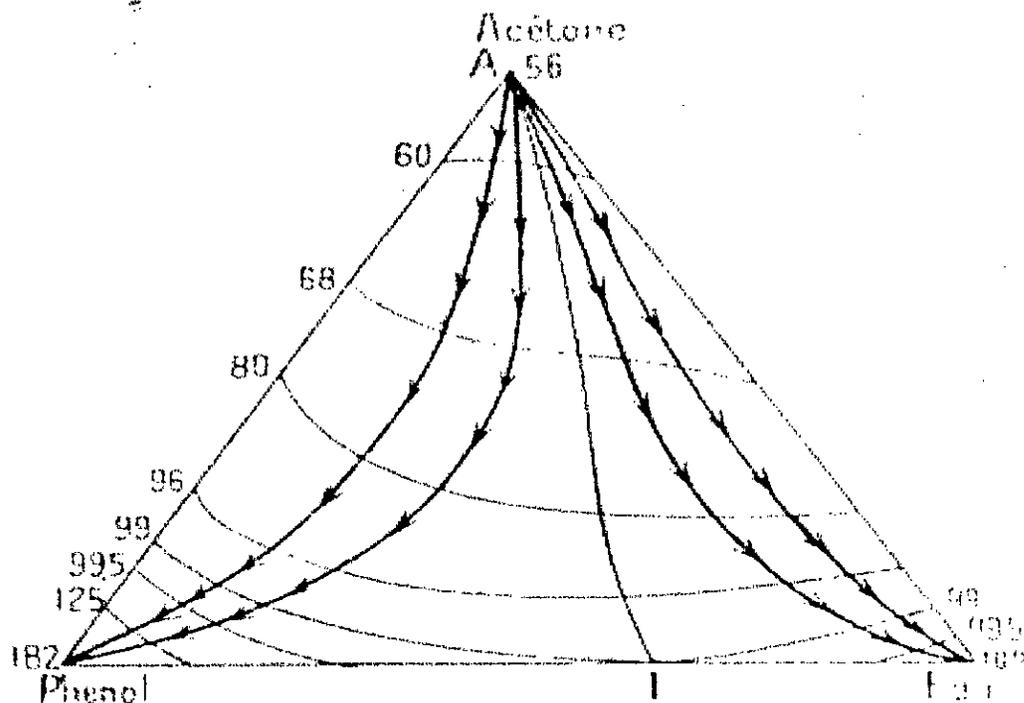


Figure 2.6 : Les isothermes d'ébullition en présence d'azéotrope à minimum.

Troisième Chapitre :

MODELISATION : EQUATIONS D'ETAT ET MODELES THERMODYNAMIQUES

I. INTRODUCTION

II. LE GAZ PARFAIT-LOI DES ETATS CORRESPONDANTES

III. EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES

III.1 Equation de Van Der Waals

III.2 Equation de Redlich-Kwong

III.3 Equation de Soave- Redlich-Kwong

III.4 Equation de Peng-Robinson

IV. EQUATIONS D'ETAT NON CUBIQUES

IV.1 Equation du viriel

IV.2 Equation de Benedict-Webb-Rubin

V. EXTENSION DES EQUATIONS D'ETAT AUX MELANGES

V.1 Le paramètre d'interaction binaire k_{ij}

VI. LES MODELES THERMODYNAMIQUES

VI.1 Introduction

VI.2 Les modèles semi-prédictifs

VI.2.1 Modèles de Van Laar et de Margules

VI.2.2 Modèles fondés sur le concept de la composition locale

VI.2.2.1 Modèle de Wilson

VI.2.2.2 Modèle NRTL

VI.2.2.3 Modèle UNIQUAC

VI.3 Les modèles prédictifs de contribution de groupe

VII. CONCLUSION

I. INTRODUCTION [5,8]

La connaissance des propriétés des corps purs et des mélanges, nécessite l'utilisation des équations d'état et des modèles thermodynamiques. Depuis la célèbre équation d'état de **Van Der Waals** 1873 ; un nombre très important de recherche ont été élaborés dans ce domaine. Actuellement et avec le développement de l'outil informatique, le recours aux méthodes numériques sont les plus sollicités du fait de leur grande précision dans l'approximation et la prédiction des propriétés thermodynamiques qui sont parfois inaccessibles par l'expérience.

Une équation d'état s'écrit sous la forme :

$$F(P, V, T, X) = 0 \quad (3.1)$$

Avec :

P : pression du système étudié ;

T : la température ;

V : le volume ;

X : vecteur composition.

II. LE GAZ PARFAIT-LOI DES ETATS CORRESPONDANTES [5,8,9]

La première équation d'état reliant les propriétés **PVT** est la loi des gaz parfaits découlant de la loi de **Boyle-Mariotte** :

$$Pv = RT \quad (3.2)$$

Cette équation ne représente que l'état limite du fluide réel quand la masse volumique tend vers zéro, elle n'est utilisable que dans un faible domaine de pression.

Pour tenir compte des déviations à l'idéalité pour une meilleure approximation des fluides réels, certains chercheurs ont proposé une correction à la loi des gaz parfaits :

$$Pv = ZRT \quad (3.3)$$

Z : est appelé facteur de compressibilité ; il représente l'écart dans la prédiction du volume par rapport à la loi des gaz parfaits. Van Der Waals a remarqué que le facteur de compressibilité pour les gaz rares et le méthane dépend des paramètres réduites :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad ; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Donc on peut énoncer la loi des états correspondantes sous la forme :

« *les écarts aux lois des gaz parfaits ne dépendent que des coordonnées réduites* ».

Qualitativement, tous les fluides manifestent des comportement PVT similaires, mais si on compare les propriétés thermodynamiques de deux fluides on observe des différences flagrantes pour les mêmes conditions de température et de pression. La loi des états correspondantes permet de faciliter et prédire les propriétés les propriétés thermodynamiques, mais on remarque que peu de substance obéissent à ce principe ; à cet égard, des extensions simples du concept des états correspondants ont permis d'établir les corrélations qui unifient le comportement volumétrique d'un nombre considérable de fluides.

C'est ainsi que plusieurs paramètres ont été proposés pour représenter l'écart à la loi des états correspondants à deux paramètres (corrélations à trois paramètres) ; le *facteur acentrique* de *Pitzer* a eu le plus grand succès :

$$\omega = -(\log_{10} P_r^{\text{sat}} + 1)_{T_r=0.7} \quad (3.4)$$

K.S.Pitzer et ses collaborateurs ont établi une corrélation de grande importance entre états correspondants ; elle concerne les gaz et les liquides et elle utilise ω, T_r, P_r . Les auteurs appellent fluides *normaux* les substances qui se conforment à cette corrélation. La corrélation de Pitzer pour B (valable aux faibles pressions) est :

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (3.5)$$

où B^0 et B^1 ne dépendent que de T_r .

III. EQUATIONS D'ETATS CUBIQUE [5,6,8]

III.1 Equation de Van Der Waals

Des modifications ont été proposées par **Hirn** sous la forme :

$$(P+\pi)*(v-b) = RT \quad (3.6)$$

b : est le volume réellement occupé par la matière « **covolume** ».

π : est un terme correctif dû à l'attraction mutuelle des molécules « **pression interne** ».

Van Der Waals a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire :

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (3.7)$$

Les constantes a , b dépendent du gaz considéré qui peuvent être déterminés en appliquons les critères qui doivent satisfaire toutes équations au voisinage du point critique :

$$T = T_c \quad P = P_c \quad v = v_c$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad (3.8)$$

D'où :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad ; \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.9)$$

Si on utilise les variables réduites T_r et P_r , on obtient l'équation généralisée de Van Der Waals en fonction du facteur de compressibilité critique :

$$P_r = \frac{T_r}{z_c v_r - 1/8} - \frac{27/64}{z_c^2 v_r^2} \quad (3.10)$$

avec : $Z_c=3/8$

Afin d'améliorer la précision de nombreux chercheurs ont proposés des modifications de l'équation de Van Der Waals mais ils n'ont pas eux beaucoup de sollicitations :

L'équation de **Clausius** :

$$\left(P - \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.11)$$

L'équation de **Berthelot** :

$$\left(P - \frac{a}{(v+c)^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.12)$$

Si on pose $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ et $B = \frac{bP}{RT}$ la forme cubique de l'équation de Van Der Waals en fonction du facteur de compressibilité est :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (3.13)$$

III.2 Equation de Redlich-Kwong

Ils ont modifiés le terme attractif de l'équation de Van Der Waals pour avoir l'expression suivante :

$$\left(P - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.14)$$

La ressemblance entre cette équation et celle de Van Der Waals apparaît immédiatement. La modification apportée au terme de pression interne permet une approximation plus satisfaisante vis à vis au comportement réel ; en particulier dans le domaine des températures supérieures à la température critique.

L'équation d'état de Redlich-Kwong est susceptible de représenter la phase vapeur, mais les écarts observés ne lui permet pas d'être appliquée pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide et à fortiori de l'équilibre liquide vapeur.

La forme cubique de l'équation de Redlich-Kwong est :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.15)$$

III.3 Equation de Soave-Redlich-Kwong

Afin d'aboutir à une amélioration dans la précision et l'extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide ; l'équation de Soave-Redlich-Kwong peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation de Redlich-Kwong :

$$\left(P - \frac{a}{(v+b)} \right) (v-b) = RT \quad (3.16)$$

Avec :

$$a = 0.42748 \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3.17)$$

$$b = 0.08664 \frac{(RT_c)}{P_c} \quad (3.18)$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (3.19)$$

$$m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.19207\omega^2 + 0.02461\omega^3 \quad (3.20)$$

L'introduction des paramètres $\alpha(T_r)$ et m , qui tient compte respectivement de l'influence de la température sur le coefficient a et l'influence aussi de la nature du fluide ont permis une amélioration observée par rapport à l'équation de Redlich-Kwong.

La forme cubique de l'équation de Soave-Redlich-Kwong est :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.21)$$

III.4 Equation de Peng-Robinson

L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong est valable à n'importe quel point de la courbe de saturation où on a coexistence des phases vapeur et liquide en équilibre ; cependant le problème réside dans son incapacité de générer des résultats satisfaisants lors

du calcul de la densité liquide. La déviation varie entre 7% pour des température réduites inférieures à 0.65 à 27% au voisinage du point critique.

Afin de répondre aux insuffisances de l'équation de Soave-Redlich-Kwong ; les deux chercheurs propose l'équation suivante :

$$\left(P - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \right) (v-b) = RT \quad (3.22)$$

Avec :

$$a = 0.457435 \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3.23)$$

$$b = 0.077796 \frac{(RT_c)}{P_c} \quad (3.24)$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (3.25)$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.26)$$

L'équation de Peng-Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide. Les écarts varient entre 5% pour T_r inférieure à 0.65 et 15% au voisinage du point critique.

La forme cubique de l'équation de Peng-Robinson :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.27)$$

IV. EQUATION D'ETAT NON CUBIQUE [5,8,9]

IV.1 Equation du viriel

L'équation du viriel peut être établie à partir d'un modèle tenant compte des interactions moléculaires binaires (coefficient B), et ternaires (coefficient C) :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (3.28)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 \dots \quad (3.29)$$

Selon le domaine de pression ou de volume, les développements en séries peuvent être troquée ; ainsi quand la pression tend vers zéro, on peut négliger les second troisième, ..., termes et on se retrouve dans le cas des gaz parfaits.

A pression modérée :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} \quad (3.29)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'(T)P \quad (3.30)$$

Avec :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (3.32)$$

les coefficients B et B', C et C' ne dépendent que de la température.

IV.2 Equation de Benedict-Webb-Rubin [5,7,19]

L'équation de BWR est donnée sous la forme suivante :

$$P = \rho RT + \left[B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right] \rho^2 + [bRT - a] \rho^3 + \rho^3 \frac{c}{T^2} (1 + \gamma \rho^3) \exp(-\gamma \rho^2)$$

avec : $\rho = \frac{1}{v}$

les constantes de BWR dépendent de la nature chimique des composés purs et sont tabulées en fonction des propriétés volumétriques de chaque composé.

Cette équation d'état fût considérée pendant longtemps comme la seule équation d'état applicable aux deux phases liquide et vapeur.

Les équations d'états permettent le calcul des propriétés thermodynamiques, nous donnons dans le **Tableau 3.1** les grandeurs d'excès et le coefficient d'activité calculés à partir des équations d'état cubiques. [19]

Tableau 3.1 : Calcul des propriétés thermodynamiques à partir des équations d'état cubiques.

	Soave-Redlich-Kwong	Peng-Robinson
Enthalpie d'excès	$\frac{H^{ex}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left(a - T \frac{\partial a}{\partial T} \right) \text{Ln} \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$ <p>Avec :</p> $T \frac{\partial a}{\partial T} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_j \sqrt{(a_i a_j T r_j)} (1 - k_{ij})$	$\frac{H^{ex}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left(1 - T \frac{\partial a}{\partial T} \right) \text{Ln} \left(\frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \right)$
Entropie D'excès	$\frac{S^{ex}}{RT} + \text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \text{Ln} \left(Z - \frac{b}{RT} \right) + \frac{1}{bRT} \left(T \frac{\partial a}{\partial T} \right) \text{Ln} \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$ <p>Avec :</p> $T \frac{\partial a}{\partial T} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_j \sqrt{(a_i a_j T r_j)} (1 - k_{ij})$	$\frac{S^{ex}}{RT} + \text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \text{Ln} \left(Z - \frac{b}{RT} \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left(T \frac{\partial a}{\partial T} \right) \text{Ln} \left(\frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \right)$
Coefficient De fugacité	$\text{Ln} \phi_i = -\text{Ln}(Z - B) + (Z - 1) \left(\frac{b_i}{b} \right) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\delta_i - \frac{b_i}{b} \right) \text{Ln} \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$ <p>Avec :</p> $\delta_i = \frac{1}{a} \left[2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right]$	$\text{Ln} \phi_i = -\text{Ln}(Z - B) + (Z - 1) \left(\frac{b_i}{b} \right) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\delta_i - \frac{b_i}{b} \right) \text{Ln} \left(\frac{Z + (\sqrt{2} + 1)B}{Z - (\sqrt{2} - 1)B} \right)$

V. EXTENSION DES EQUATIONS D'ETATS AUX MELANGES [5,8]

L'extension des équations d'états déjà citées pour le calcul des propriétés PVT des gaz et liquides, aux mélanges nécessite l'inclusion de la variable composition ; plusieurs relations algébriques sont suggérées. Parmi ces règles de mélanges, conventionnelle a eu un succès remarquable du fait de sa simplicité ; elle permet de déterminer les paramètres a_m et b_m qui représentent respectivement l'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange et le volume de la molécule ; ils sont calculés par les relations suivantes :

$$a_m = \sum_i^s \sum_j^s x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3.33)$$

$$b_m = \sum_i^s x_i b_i \quad (3.34)$$

Avec :

$$k_{ij} = k_{ji} \quad \text{et} \quad k_{ii} = k_{jj} = 0$$

Le coefficient d'interaction k_{ij} caractérise l'interaction de la molécule i avec la molécule j .

La règle de mélange ainsi présenté ne doit être appliqué qu'aux systèmes non polaires, et après détermination du paramètre d'interaction binaire, ou après avoir vérifier que se dernier pouvait être tenu pour nul

V.1 Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} [5]

Le paramètre binaire figure dans le calcul des termes binaires a_{ij} de l'équation (3.33) doit être déterminé à partir des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur.

Il peut être négligé dans le cas des mélanges de paraffines ; c'est ainsi que les lieux de points critiques relatifs aux mélanges éthane, paraffines en C_1 - C_{10} **Figure 3.1** ont été calculés avec un $k_{ij}=0$. on dispose par ailleurs dans la littérature de nombreuses publications dans lesquelles des résultats de laboratoires sont corrélés par les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong ou de Peng-Robinson, déterminant ainsi les valeurs optimales de ce paramètre ; on peut citer les travaux de **Grabowski et Daubert (1978)** et **Moysan (1986)**.

Si on considère le cas d'un mélange non polaire méthane, paraffines. La **Figure 3.2** présente les lentilles d'équilibre du système méthane, hexadécane , calculées à l'aide de l'équation de

Peng-Robinson, ainsi que les valeurs expérimentales publiés par **Glacer** (1985). Un premier calcul a été fait avec une valeur nulle du paramètre d'interaction, et conduit à une de la pression critique légèrement supérieure à 400 bars ; il est claire que les valeurs expérimentales de la pression de bulle sont constamment sous-estimées. Un second calcul a été fait avec un $k_{ij}=0.06$; les valeurs expérimentales sont assez bien représentées, à l'exception cependant de la zone critique, la pression critique étant probablement surestimée. Il semble donc que l'on ne puisse négliger le paramètre d'interaction pour représenter les équilibres liquide-vapeur binaires formés de méthane et de paraffines.

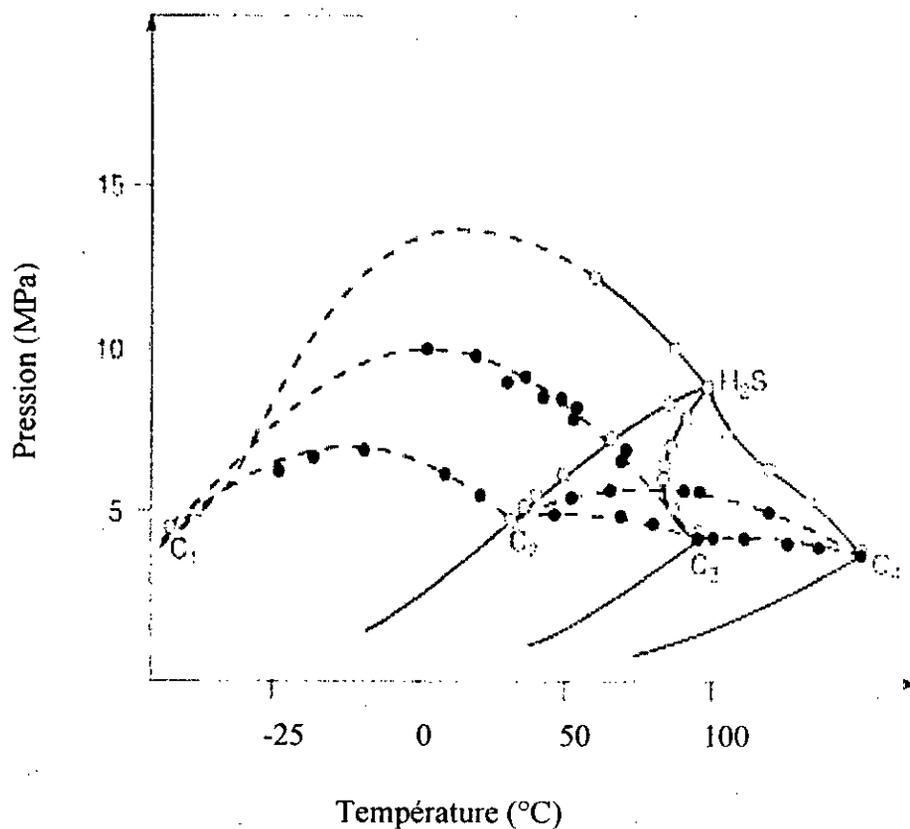


Figure 3.1 Lieux des points critiques des mélanges dioxyde de carbone, paraffines en C_1-C_{10} (diagramme supérieur) et hydrogène sulfuré, paraffines en C_1-C_{10} (diagramme inférieur). Courbes calculées, points expérimentaux (Huron *et al.*, 1977).

En tout état de cause, une recommandation doit être faite : les équilibres liquide-vapeur d'un mélange ne serait être correctement corrélés ou prédits si les tensions de vapeur des constituants ne sont pas elles-mêmes correctement calculées.

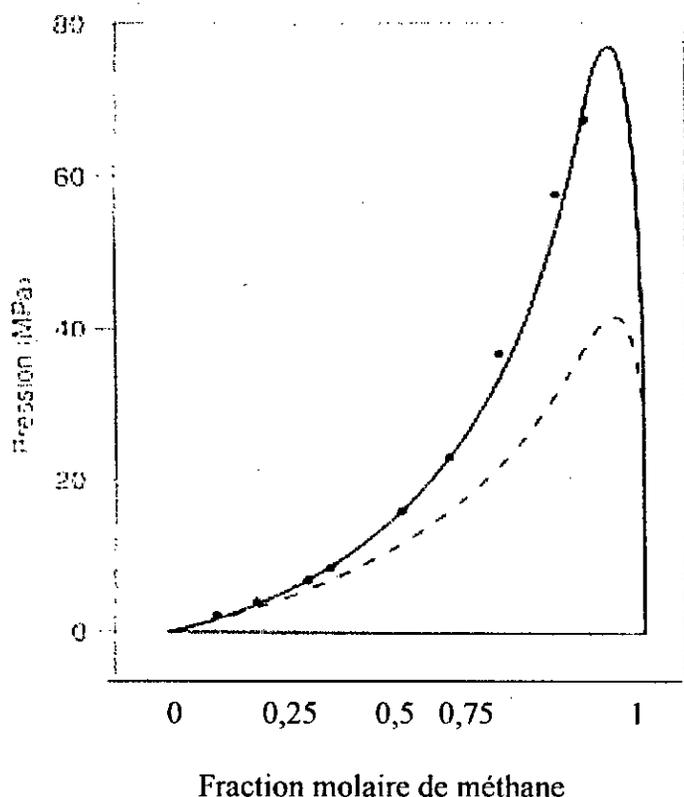


Figure 3.2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système méthane (1) hexadécane (2).

Calcul par la méthode de Soave-Redlich-Kwong.

$T = 300 \text{ °K}$ - - - - - : $k_{ij} = 0$; ———— : $k_{ij} = 0,06$.

Les paramètres d'interactions sont peu sensibles à la nature du constituant hydrocarboné, mais varie avec la température ; cette variation est souvent négligée car elle est généralement modérée. Il faut souligner qu'elle peut avoir une importance non négligeable sur le calcul de l'enthalpie de mélange.

Les valeurs du paramètre d'interaction sont le plus souvent déterminées par minimisation des écarts entre les données expérimentales de pression de bulle et les résultats du calcul. Les données concernant la composition de la phase vapeur (points de rosée) étant plus rares ne sont généralement pas considérées. Les **Tableau 3.2**, **Tableau 3.3** fournissent les paramètres d'interaction préconisés par les auteurs pour les binaires pour les équations d'état de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kowng respectivement.

	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i_C ₄ H ₁₀	n_C ₄ H ₁₀	i_C ₅ H ₁₂	n_C ₅ H ₁₂	n_C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₆	c_C ₆ H ₁₂	n_C ₇ H ₁₆	n_C ₈ H ₁₈	n_C ₁₀ H ₂₂	N ₂	CO	CO ₂	SO ₂	H ₂ S
CH ₄	0.022	0.003	0.033	0.016	0.026	0.019	-0.006	0.026	0.040	0.055	0.039	0.035	0.05	0.049	0.03	0.03	0.09	0.136	0.08
C ₂ H ₄		0.01				0.092				0.031		0.014		0.025	0.086	0.022	0.056		
C ₂ H ₆			0.089	0.001	-0.007	0.01		0.008	-0.04	0.042	0.018	0.007	0.019	0.014	0.044	0.026	0.013		0.086
C ₃ H ₆				0.007	-0.014										0.09	0.026	0.093		0.08
C ₃ H ₈					-0.007	0.003	0.011	0.027	0.001	0.023		0.006	0.0	0.0	0.078	0.03	0.12		0.08
i_C ₄ H ₁₀						0.0									0.1	0.04	0.13		0.047
n_C ₄ H ₁₀								0.017	-0.006			0.003	0.007	0.008	0.087	0.04	0.135		0.07
i_C ₅ H ₁₂								0.06							0.092	0.04	0.121		0.06
n_C ₅ H ₁₂										0.018	0.004	0.007	0.0		0.1	0.04	0.125		0.063
n_C ₆ H ₁₄										0.01	-0.004	-0.008			0.15	0.04	0.11		0.06
C ₆ H ₆											0.013	0.001	0.003	0.1	0.164	0.11	0.077	0.015	
c_C ₆ H ₁₂															0.14	0.10	0.105		
n_C ₇ H ₁₆													0.0		0.1	0.04	0.1		0.06
n_C ₈ H ₁₈															0.1	0.04	0.12		0.06
n_C ₁₀ H ₂₂															0.11	0.04	0.114		0.033
N ₂																0.012	-0.02	0.08	0.17
CO																	0.03		0.054
SO ₂																		0.136	0.097
H ₂ S																			

Tableau 3.2 : Equation de Peng-Robinson ; paramètre d'interaction binaire[10].

Composant	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N ₂	0	0	0
CO ₂	0	0	0.12
H ₂ S	0	0.12	0
C ₁	0.02	0.12	0.08
C ₂	0.06	0.15	0.07
C ₃	0.08	0.15	0.07
i-C ₄	0.08	0.15	0.06
n-C ₄	0.08	0.15	0.06
i-C ₅	0.08	0.15	0.06
n-C ₅	0.08	0.15	0.06
n-C ₆	0.08	0.15	0.05

Tableau 3.3 : Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong ; paramètres d'interaction entre les hydrocarbures et l'azote, le dioxyde de carbone ou l'hydrogène sulfuré[5].

VI. LES MODELES THERMODYNAMIQUES

VI.1 Introduction [5,6]

Comme pour l'équation du gaz parfait, le concept de la solution idéale pour les mélanges ne peut servir qu'à un premier calcul approximatif.

Cette approximation peut être raisonnable pour le volume, mais souvent inacceptable quand il s'agit du calcul des équilibres des phases ; c'est à dire du potentiel chimique ou de la fugacité. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal sont quand il s'agit de propriétés extensives « *grandeurs d'excès* ».

Ainsi, on définit le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'entropie d'excès, l'enthalpie libre d'excès :

$$V^E = V - V^{id}, H^E = H - H^{id}, S^E = S - S^{id}, G^E = G - G^{id}$$

Comme le concept de solution idéale dépend de l'état de référence choisi, la grandeur d'excès en dépendra également.

L'introduction de la notion de grandeur d'excès à une grande importance lors du calcul des équilibre liquide-vapeur par les modèles de coefficient d'activité (prédictifs et semi-prédictifs) que nous verrons par la suite. La relation entre grandeur d'excès et coefficient d'activité est donné par la relation :

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right) = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.35)$$

VI.2 Les modèles semi-prédictifs

VI.2.1 Modèles de Van Laar et de Margules [6,11]

Les modèles de Van Laar et de Margules permettent de décrire les systèmes binaires, ils conduisent à des résultats fiables si l'écart par rapport à l'idéalité n'est pas très important (mélanges modérément idéaux).

Une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs g^E est proposé à l'aide de deux paramètres A_{12} et A_{21} fonction de la température et obtenus à partir des données expérimentales.

VI.2.2 Modèles fondés sur le concept de la composition locale [5,6,8,11]

L'expérience a montré que les modèles les plus récents, cités dans le **Tableau 3.4** (Wilson, NRTL, UNIQUAC), sont logiquement plus fiables que les anciennes équations. Ces modèles permettent une représentation suffisamment correcte lors de l'étude des système dont l'écart à l'idéalité est important et s'adaptent aux mélanges multiconstituants en n'exigeant que des paramètres relatifs aux binaires.

VI.2.2.1 Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson, fondé sur le concept de la composition locale, ce modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire, mais il ne peut être utilisé

pour des liquides partiellement miscibles, Prausnitz et Coll. indiquent des méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables à partir des données expérimentales.

L'écart des paramètres Λ_{ij} par rapport à l'unité donnent une indication sur la non idéalité de la solution :

- Pour $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$, la solution est idéale ;
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus grand que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ($G_m^E < 0$) ;
- Si Λ_{12} et Λ_{21} sont plus petit que 1, la solution présente un écart positif par rapport à l'idéalité ($G_m^E > 0$).

VI.2.2.2 Modèle NRTL (*Non Random two liquids*)

Le modèle NRTL est également fondé sur le concept de la composition locale, il a été proposé pour combler l'incapacité du modèle de Wilson a représenté les équilibres liquide-liquide ; mais il nécessite trois paramètres par système binaire.

VI.2.2.3 Modèle UNIQUAC (*Univesal quasi chemical*)

La méthode UNIQUAC est aussi basé sur le concept de la composition locale, elle a été développée sur la base de la thermodynamique statistique. Elle exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la surface externe des molécules. La molécule du constituant i est décomposée en (r_i) segment et sa surface externe est caractérisé par un paramètre (q_i) . Ces deux paramètres structuraux sont déterminés d'après les angles et les longueurs des liaisons.

Le modèle UNIQUAC peut représenter les équilibres liquide-liquide pour des mélanges multiconstituants avec seulement deux paramètres par système binaire, y compris pour des mélanges de liquides polaires et non polaires ; mais il n'est pas meilleur que le modèle de Wilson pour un équilibre liquide-vapeur dans un système miscible.

Les paramètres binaires (Δu_{ij}) ou (τ_{ij}) doivent être évalués par corrélation de données expérimentales.

VI.3 Les modèles prédictifs de contribution de groupe [5,6]

Si on ne dispose pas de données expérimentales, il est nécessaire de recourir à un modèle de prévision totale faisant appel aux propriétés des corps purs, afin d'estimer les coefficients d'activités.

Les méthodes de contribution de groupe (considérant que les groupes fonctionnels de chacun des composants) sont les plus développées, les plus utilisés sont :

- Le modèle **UNIFAC** : UNIQUAC functional group activity coefficients ;
- Le modèle **ASOG** : Analytical solution of groups.

Dans n'importe quelle méthode de contribution de groupe, l'idée de base est qu'il y a des milliers de composés chimiques d'intérêt dans la technologie chimique, le nombre de groupes fonctionnels qui constituent ces composés est petit. Par conséquent, si nous supposons qu'une propriété physique d'un fluide est la somme de contributions faite par les groupes utilitaires de la molécule, nous obtenons une technique possible pour correspondre les propriétés de très grand nombre de fluides quant à un plus petit nombre de paramètres qui caractérisent les contributions de groupes individuel.

Le coefficient d'activité γ_i du composant i dans un mélange multicomposant, comme dans le modèle UNIQUAC, est donné par la relation :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (3.36)$$

les exposants c et R représentent respectivement les termes combinatoire et résiduelle.

Tableau 3.4 : Les modèles thermodynamiques pour le calcul de l'enthalpie libre d'excès et le coefficient d'activité dans le cas des systèmes multiconstituants ; utilisation des paramètres binaires, le nombre des composants est N[11].

Nom	Enthalpie libre molaire d'excès g^{ex}	Coefficient d'activité pour le composant i
Wilson	$\frac{g^{ex}}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$	$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad ; \quad \ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$
UNIQUAC¹	$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$ $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad ; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad ; \quad \ln \tau_{ij} = \frac{\Delta u_{ij}}{RT}$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j / j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}$

¹ Pour le modèle UNIQUAC r et q sont des paramètres de constituants purs, z est le nombre de coordination égale à 10, l_i est déterminé selon le binaire considéré.

VII. CONCLUSION [5]

Ayant choisi comme critère de classification la nature de l'équation, on aurait donc deux grandes catégories :

- Les équations qui dérivent de la théorie de Van Der Waals ;
- Les équations qui dérivent du développement du viriel..

Mais, les qualités qui caractérisent telle ou telle équation sont de nature différente et il serait nécessaire d'attribuer à chacune d'entre elle une classification particulière, parce que les expressions qui sont couramment utilisées sont imparfaites et ne peuvent satisfaire à tous les besoins. Notons aussi que les équations d'états restent incapables à représenter la région critique.

Le calcul des équilibres liquide-vapeur sous faible pression et les propriétés d'un mélange en phase liquide peut se faire par trois voix:

- Calcul des propriétés de chaque constituant dans l'état de référence ;
- Calcul des propriétés des mélanges à l'état idéal ;
- Evaluation des grandeurs d'excès.

La dernière étape repose sur les données expérimentales, sur la corrélation ou même la prédiction des grandeurs d'excès par des « *modèles* ».

Parmi les modèles que nous avons traité :

- Les modèles qui dérivent du concept de la composition locale : Ils s'appliquent aux mélanges de composés polaires ou non polaires, leurs extensions aux solutions ioniques ont été même proposées.

Ils ne sont pas totalement prédictifs, leur mérite est de permettre une prédiction des propriétés d'équilibres de système plus complexe. En tout état de cause l'application de ces modèles à un mélange multiconstituant impose un travail de corrélation considérable, car un système formé de dix constituants contient 45 binaires ; ceci n'est pas exceptionnel dans la pratique.

- Les modèles prédictifs de contribution de groupe : leurs intérêts résident dans le calcul des équilibres liquide-vapeur en absence des données expérimentales.

Si on se trouve dans une situation hybride, c'est à dire dans un mélange multiconstituant où on ne dispose pas de données expérimentales pour tous les binaires qui le constitue ; alors une solution composite est possible, on déterminera les paramètres du modèle semi prédictif à partir des données expérimentales disponibles, les paramètres relatifs aux autres binaires pourront être calculés par ajustement sur les coefficients d'activités prédits par les modèles de contribution de groupe.

Quatrième Chapitre

METHODES NUMERIQUES DE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I. INFORMATIQUE ET GENIE CHIMIQUE

II. METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES

II.1 Propriétés d'un équilibre liquide-vapeur

II.2 Calcul du point de bulle

II.2.1 Calcul de la pression de bulle

II.2.2 Calcul de la température de bulle

II.3 Calcul du point de rosée

II.3.1 Calcul de la pression de rosée

II.3.2 Calcul de la température de rosée

II.4 Calcul du coefficient d'équilibre K_i

II.5 Calcul du flash isotherme « Vaporisation partielle »

II.5.1 Méthode de Newton-Raphson

III. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES CORPS PURS

III.1 Détermination des paramètres des corps purs par la méthode de contribution de groupe

III.1.1 Méthode de Lydersen

III.1.2 Méthode de Joback

III.1.3 Méthode de Lee Kesler

III.2 Méthode d'optimisation du coefficient d'interaction binaire

I. INFORMATIQUE ET GENIE CHIMIQUE

D'immenses progrès ont été faits à toutes les phases de la conception d'un procédé grâce à l'informatique. Les diverses étapes nécessaires pour obtenir le produit principal s'effectueront dans des réacteurs et des contacteurs et mettront en jeu certaines opérations unitaires. Il convient d'étudier les interconnexions entre les appareils et de conduire l'analyse du procédé. Cette analyse s'effectue en résolvant les systèmes d'équations qui traduisent les bilans matière et énergie en tout point de l'installation. On peut ainsi évaluer le procédé en se fixant des critères et envisager son optimisation, qui pourra se faire soit dans le cadre d'une structure figée, par exemple en jouant sur des paramètres physico-chimiques, soit au contraire en modifiant la structure elle-même. Enfin, la dernière phase est la mise au point du système de contrôle du procédé.

Dans ce chapitre, nous allons développer quelques méthodes numériques qui sont nécessaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

II. METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR PAR LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES [17]

Une des applications les plus répandues des équations d'état est la prédiction des équilibres de phase. Il faut toutefois noter que ceux sont les équations d'état les plus récentes qui furent les premières à être utilisée pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur. Parmi, les équations d'état récentes on trouve les équations de Soave-Redlich-Kwong (1972), et Peng-Robinson (1976), ils ont été appliquées avec succès au calcul des équilibres liquide-vapeur.

II.1 Propriétés d'un équilibre liquide-vapeur [17]

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, le système est situé dans une région du diagramme P-T-x-y où coexistent les deux phases. Les frontières de ce domaine sont appelées courbes de saturation, nous distinguerons dans ce cas la courbe de bulle, et la courbe de rosée. Les deux courbes précédentes convergent vers un point, appelé « *point critique* » où nous avons une identité parfaite des deux phases. L'ensemble de ces deux courbes et du point critique constituent la courbe de phase enveloppe du mélange **Figure 4.1**

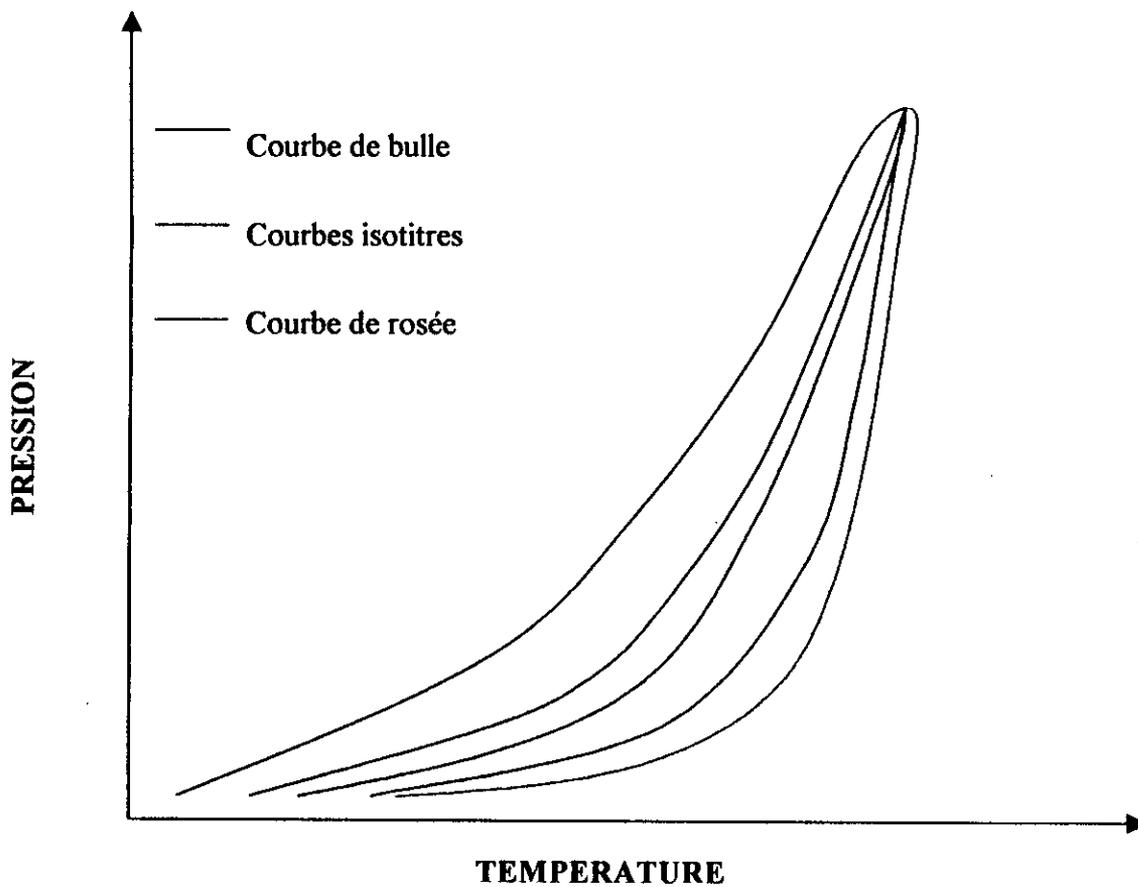


Figure 4.1 : Courbe de phase enveloppe.

II.2 Calcul du point de bulle [1,17]

Le point de bulle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur quand le système passe de l'état liquide refroidi à l'état d'équilibre liquide-vapeur. La composition de la phase liquide est identique à celle de mélange : $x_i = z_i$

La relation d'équilibre :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (4.1)$$

et la condition :

$$\sum y_i = 1$$

sont combinées pour aboutir à l'équation dite du point de bulle, qui doit être vérifiée par la relation :

$$\sum_i K_i x_i = 1 \quad (4.2)$$

Le calcul du point de bulle consiste en la détermination de la pression (ou de la température) et le vecteur composition y connaissant la composition x et la température (ou la pression).

II.2.1 Calcul de la pression de bulle

La température étant connue, on peut donc estimer les coefficients de fugacité qui figure dans le calcul du coefficient d'équilibre.

L'initialisation du calcul itératif sera en assimilant la phase vapeur à un mélange de gaz parfaits (le coefficient de fugacité de la phase vapeur égale à 1) et en faisant une hypothèse de pression, $P=1$ bar par exemple.

On dispose alors de tous les éléments pour calculer le coefficient d'équilibre, la composition de la phase vapeur, et la somme $\sum K_i x_i$; celle-ci ne respecte pas la condition (4.2), de sorte que ces produits $K_i x_i$ ne peuvent être assimilés à la composition de la phase vapeur; ils donneront une première évaluation après normalisation :

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum_j K_j x_j} \quad (4.3)$$

l'initialisation étant ainsi faite, le cycle itératif sera poursuivi en faisant une nouvelle hypothèse de pression sur la base de la relation suivante :

$$P_n = \left(\sum_i K_i x_i \right)_{n-1} P_{n-1} \quad (4.4)$$

où n désigne l'itération en cours.

Disposant des données nécessaires les coefficients de fugacité en phase vapeur pourront être calculés. Le calcul itératif sera repris jusqu'à ce que la condition (4.2) soit respectée.

II.2.2 Calcul de la température de bulle

La température étant inconnu, on peut faire les hypothèses sur la température, correspondant respectivement aux températures d'ébullition du constituant le plus volatil, minorée de 20°C (en prévision du risque d'azéotrope), et du moins volatil, majorée de 20°C.

Pour chaque hypothèse, la somme $\sum K_i x_i$ sera évaluée par un cycle intermédiaire portant sur les compositions en phase vapeur, ce cycle sera initialisé en assimilant la phase vapeur à un mélange de gaz parfaits ($\phi_i^v = 1$), les coefficients d'équilibre sont calculés par la relation (4.1); après la normalisation des produits $K_i x_i$, on aboutit rapidement à la stabilisation de la somme $\sum K_i x_i$. Les valeurs ainsi obtenues pour les deux hypothèses de température sont normalement l'une supérieure à 1, l'autre inférieure à 1. et de nouvelles hypothèses de température seront générées par dichotomie. Pour chaque nouvelle hypothèse, le cycle itératif intermédiaire permettant de stabiliser la somme $\sum K_i x_i$ sera repris jusqu'à ce que la condition (4.2) soit respectée.

II.3 Calcul du point de rosée [1,17]

Le point de rosée correspond à l'apparition de la première goutte de liquide quand le système passe de l'état vapeur surchauffée à l'état d'équilibre liquide-vapeur. Pour une vapeur saturée de composition $y_i = z_i$.

Nous pouvons aboutir à l'équation dite du « point de rosée » :

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (4.5)$$

par la combinaison des relations d'équilibre suivantes :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^v} \quad ; \quad \sum x_i = 1$$

II.3.1 Calcul de la pression de rosée

La composition de la phase liquide étant inconnu, l'initialisation du calcul itératif se fait en supposant l'idéalité; une hypothèse sur la pression permet l'évaluation des coefficients d'équilibre par la relation (4.1) suivie par la normalisation de la composition de la phase liquide :

$$x_i = \frac{y_i / K_i}{\sum_j \frac{y_j}{K_j}} \quad (4.6)$$

C'est ainsi qu'on fournit une évaluation pour l'étape suivante. Une nouvelle hypothèse sera donnée par la relation suivante :

$$P_n = \frac{P_{n-1}}{\sum_i \left(\frac{y_i}{K_i} \right)_{n-1}} \quad (4.7)$$

le calcul itératif sera repris jusqu'à ce que la condition (4.5) soit respectée.

II.3.2 Calcul de la température de rosée

Ce calcul sera conduit de la même manière qu'au calcul de la température de bulle. L'initialisation concernera deux niveaux de température, déduits des tensions de vapeur des constituants extrêmes du mélange, et pour chaque hypothèse de température un cycle itératif intermédiaire, lui même initialisé en admettant l'idéalité de la phase liquide, permettra la stabilisation des quotients y_i / K_i et le calcul de leur somme. Par dichotomie on obtiendra la température pour laquelle la condition (4.5) soit respectée.

II.4 Calcul du coefficient d'équilibre K_i [17]

Le coefficient d'équilibre est une grandeur qui représente l'aptitude d'un composé à se partager entre la phase liquide et vapeur ; il est exprimé par la relation (4.1).

Le calcul du coefficient d'équilibre par les équations d'état cubiques et les règle de mélange conventionnelle nécessite la connaissance des fugacités pour les deux phases liquide et vapeur ; indiquées au tableau (3.1). cependant le coefficient de fugacité de la phase considérée dépend du facteur de compressibilité Z de la phase considérée et la composition de la phase considérée. La connaissance des facteurs de compressibilité des phases permet de définir complètement le coefficient d'équilibre. La résolution des équations d'état cubiques par rapport au facteur de compressibilité donne trois valeurs la plus grande correspond à la phase

vapeur et la plus faible à la phase liquide ; plusieurs méthodes ont été proposées pour la résolution de ce type d'équation polynomiale. [9,11]

II.5 Calcul du flash isotherme « Vaporisation partielle » [1,4,5,21]

A pression et à température données le calcul du flash isotherme consiste à déterminer la fraction vaporisée et la composition des phases en équilibre. Les expressions des équations de calcul de flash isotherme sont obtenues en combinant les bilans de matière et les relations d'équilibre.

En raison de l'hypothèse de l'idéalité, les coefficients d'équilibre sont connus. Ensuite, pour chaque constituant, il faut calculer deux fugacités : une pour la phase vapeur et l'autre pour la phase liquide. La fugacité est nécessaire pour calculer la propriété inconnue du système. Par conséquent, les relations d'équilibre et de matière sont obligatoirement couplées.

Le bilan matière global d'un étage d'équilibre et le bilan de matière pour chaque constituant sont respectivement :

$$V + L = F \quad (4.8)$$

$$v_i + l_i = f_i \quad (4.9)$$

Avec :

$v_i = y_i V$: nombre de moles du constituant i en phase vapeur ;

$l_i = x_i L$: nombre de moles du constituant i en phase liquide ;

$f_i = z_i F$: nombre de moles du constituant i dans l'alimentation ;

$V = \sum v_i$: nombre de moles total de la phase vapeur ;

$L = \sum l_i$: nombre de moles total de la phase liquide ;

$F = \sum f_i$: nombre de moles total de l'alimentation.

Pour un système de n constituants, il faut satisfaire n équations de bilans de matière. La constante d'équilibre K_i est donnée par l'équation(4.1).

Pour chaque constituant en équilibre le bilan de matière peut s'écrire :

$$y_i V + x_i L = z_i F \quad (4.10)$$

La combinaison des quantités précédentes avec les équations (4.8) et (4.9) donnent les expressions des fractions molaires en phase liquide et vapeur suivant :

$$x_i = \frac{z_i}{V/F(K_i - 1) + 1} \quad (4.11)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{V/F(K_i - 1) + 1} \quad (4.12)$$

Si on prend comme critère de convergence :

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0 \quad (4.13)$$

On aura :

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{V/F(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (4.14)$$

V/F est appelé le *taux de vaporisation* et est compris entre zéro et un ; cette relation se réduit à la résolution d'une expression de degré $n - 1$ en V/F , n étant le nombre de constituants. Si il n'y a aucune racine correspondant à cette dernière condition de vaporisation partielle, alors il s'ensuit que le mélange est à l'état de liquide sous-refroidi ($V/F < 0$), ou de vapeur sur-chauffée ($V/F > 1$).

Pour la résolution de tel équation plusieurs méthodes ont été proposées, parmi ces méthodes nous avons la méthode de **Rachford-Rice** qui est largement utilisé dans le calcul du flash isotherme.

La méthode de Rachford-Rice couplée avec la méthode de **Newton-Raphson** est utilisée par **Edmister** pour le développement d'un programme informatique du calcul flash isotherme du faite que l'équation (4.14) a une importante caractéristique car sa dérivée par rapport à V/F est toujours négative, ce qui assure la convergence.

La méthode de résolution du flash isotherme par la méthode de Rachford-Rice est donnée en annexe.

II.5.1 Méthode de Newton-Raphson [4,5,10,22]

L'initialisation des coefficients de partage se fait par l'équation empirique de Wilson (4.15) ou en supposant l'idéalisation ($\phi^v=1$), permet la résolution de l'équation (4.14) en V/F, ceci constitue la boucle interne de l'algorithme. Une fois la valeur initiale de V/F est validée on calcul x_i et y_i à l'aide des équations (4.11) et (4.12), ensuite on ré-estime les K_i . Le calcul itératif se poursuit jusqu'à convergence.

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp\left(5.73(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right) \quad (4.15)$$

La relation de Newton-Raphson s'écrit :

$$(V/F)^{n+1} = (V/F)^n - \frac{f((V/F)^n)}{f'((V/F)^n)} \quad (4.16)$$

n est le nombre d'itération, et $f(V/F)$, $f'(V/F)$ sont données comme suit :

$$f(V/F) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{V/F(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (4.17)$$

$$f'(V/F) = -\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[V/F(K_i - 1) + 1]^2} \quad (4.18)$$

Le choix du point de départ $(V/F)^0$ est important pour assurer une convergence rapide de la méthode de Newton-Raphson. Le processus itératif est arrêté lorsque la condition suivante est satisfaite avec ε l'approximation :

$$\left| (V/F)^n - (V/F)^{n-1} \right| < \varepsilon \quad (4.19)$$

En conclusion, les différents problèmes de calcul des équilibres liquide-vapeur sont résumés dans le Tableau 4.1 [5]

Cas	Type	Variables spécifiées	Variables inconnues
1	Température de bulle	P, x = z	T, y
2	Pression de bulle	T, x = z	P, y
3	Température de rosée	P, y = z	T, x
4	Pression de rosée	T, y = z	P, x
5	Flash isotherme	P, T, z	V/F, y, x

Tableau 4.1 : Présentation des différentes possibilités de calcul des équilibres liquide-vapeur.

III. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES CORPS PURS

Le calcul des équilibres liquide-vapeur nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs :

- Température critique ;
- Pression critique ;
- Facteur acentrique.
- Ainsi que la connaissance des paramètres d'interaction binaire k_{ij} .

III.1 Détermination des paramètres des corps purs par la méthode de contribution de groupe [3,21]

Etant donné la non disponibilité des données expérimentales concernant les paramètres physico-chimiques de certains corps purs, il faut donc les estimer.

Nous allons présenter quelques méthodes de détermination des paramètres critiques, ces méthodes nécessitent la connaissance de la structure moléculaire des composés et la température d'ébullition normale.

III.1.1 Méthode de Lydersen

Il propose les relations suivantes :

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad (4.20)$$

$$P_c = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta P)^2} \quad (4.21)$$

Tel que ΔT et ΔP sont calculés par contribution de groupes.

III.1.2 Méthode de Joback

La modification de la méthode de Lydersen a conduit aux relations suivantes :

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad (4.22)$$

$$P_c = \frac{1}{(0.113 + 0.0032n_a - \sum \Delta P)^2} \quad (4.23)$$

Avec :

n_a : le nombre d'atome de la molécule.

ΔT et ΔP sont calculés par contribution de groupes.

III.1.3 Méthode de Lee Kesler

Connaissant les paramètres critiques par les méthodes déjà citées et la température d'ébullition, on peut calculer le facteur acentrique par cette méthode :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.16934\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.472 \ln \theta + 0.43577\theta^6} \quad (4.24)$$

Avec :

$$\theta = T_b/T_c$$

III.2 Méthode d'optimisation du coefficient d'interaction binaire [21]

La détermination du coefficient d'interaction binaire est nécessaire pour calculer avec précision un équilibre thermodynamique. Elliot et coll propose une méthode de recherche du coefficient d'interaction binaire basée l'optimisation de la fonction objective suivante :

$$Q = \sum_{i=1}^N \left((P_{\text{Cal}} - P_{\text{Exp}}) / P_{\text{Exp}} \right)^2$$

Avec :

N : nombre de point expérimentaux ;

P_{Cal} : pression de bulle ou de rosée calculée ;

P_{Exp} : pression de bulle ou de rosée expérimentales ;

Les algorithmes pour le calcul des pressions de bulle ou de rosée sont explicités en annexe.

Cinquième Chapitre

SIMULATION NUMERIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I. INTRODUCTION

II. LES PROGRAMMES ELABORES

II.1 Le programme de calcul de la température de bulle

II.1.1 La structure du programme

II.2 Le programme de calcul du flash isotherme

III. SIMULATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

III.1 Estimation des paramètres critiques

III.2 Etude des systèmes binaires

III.2.1 Système α -pinène-limonène

III.2.2 système α -pinène-1,8-cinéole

III.2.3 Système limonène-1,8-cinéole

III.3 Application aux systèmes ternaires

III.4 Extension des calculs aux huiles essentielles

IV. CONCLUSION

I. INTRODUCTION

Le progrès considérable des ordinateurs et leur utilisation permet d'immenses réalisations notamment dans le domaine de génie chimique par l'optimisation des procédés chimiques et la modélisation des phénomènes physiques.

Dans ce chapitre, nous allons faire appel aux méthodes numériques pour la validation des résultats tout en établissant les paramètres d'interaction binaire pour les mélanges binaires dont les données se trouvent dans la bibliographie, cela n'est possible qu'après la modélisation et la mise en équations des phénomènes liquide-vapeur.

II. LES PROGRAMMES ELABORES

Nous avons élaboré deux programmes informatiques basés sur le modèle homogène c'est à dire que les deux phases sont représentées par la même équation d'état, nous avons choisi comme équation d'état celle de Peng-Robinson pour la simulation des équilibres liquide-vapeur :

- Le premier programme est basé sur le calcul de la température de bulle avec optimisation des coefficients d'interaction binaire.
- Le second est basé sur le calcul du flash isotherme.

En ce qui concerne la programmation, nous avons choisi le *Fortran Power Station 4.0*.

II.1 Le programme de calcul de la température de bulle

II.1.1 La structure du programme

La partie principale de l'algorithme comporte deux boucles pour stabiliser et converger le système simultanément. En premier lieu, nous avons utilisé les méthodes proposées par Vidal [5] et Sandler [10] mais généralement elles ne convergent pas ou donnent des résultats après un temps de calcul très grand et une faible précision, le problème principale était dans l'hypothèse sur la température initiale pour initialiser le processus itératif, ainsi que comment choisir la température pour le déroulement du processus si la température initiale ne converge pas.

La combinaison de ces méthodes avec l'introduction de l'équation d'Antoine dans l'initialisation de la température (équation 5.1), nous a permis de proposer l'algorithme dont l'organigramme (1) décrit le processus itératif.

L'initialisation du processus itératif comportera deux étapes :

➤ Initialisation de la température par l'équation : $T = \sum_i x_i T_i^0$ (5.1)

avec : $T_i^0 = \frac{B_i}{A_i - \log P} - C_i$ (5.2)

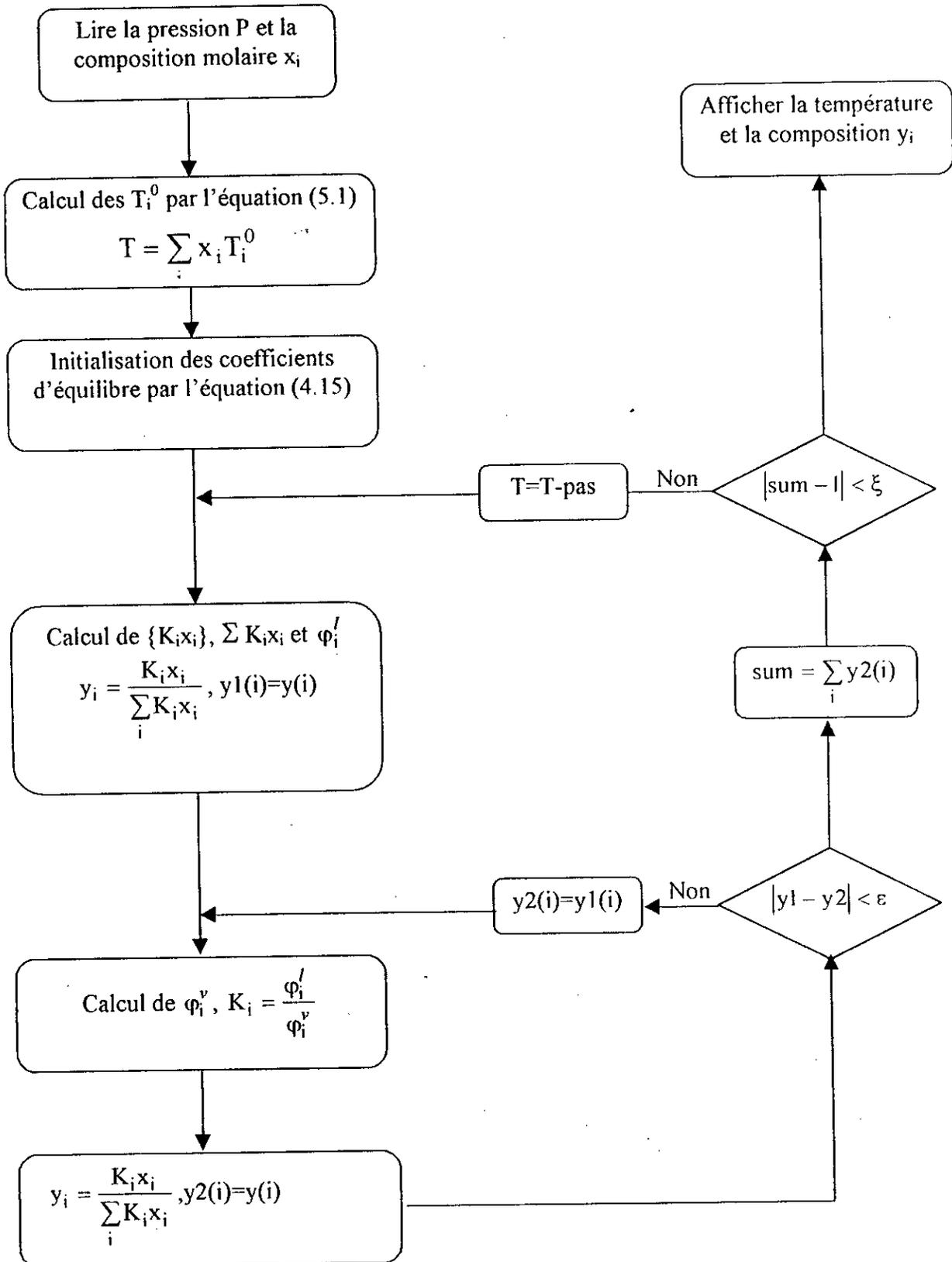
- La seconde étape est l'initialisation des coefficients d'équilibre K_i par l'équation empirique (4.15), ou en considérant que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait ($\phi_i^v = 1$), ces hypothèses conduisent généralement aux mêmes résultats.

II.2 Le programme de calcul du flash isotherme

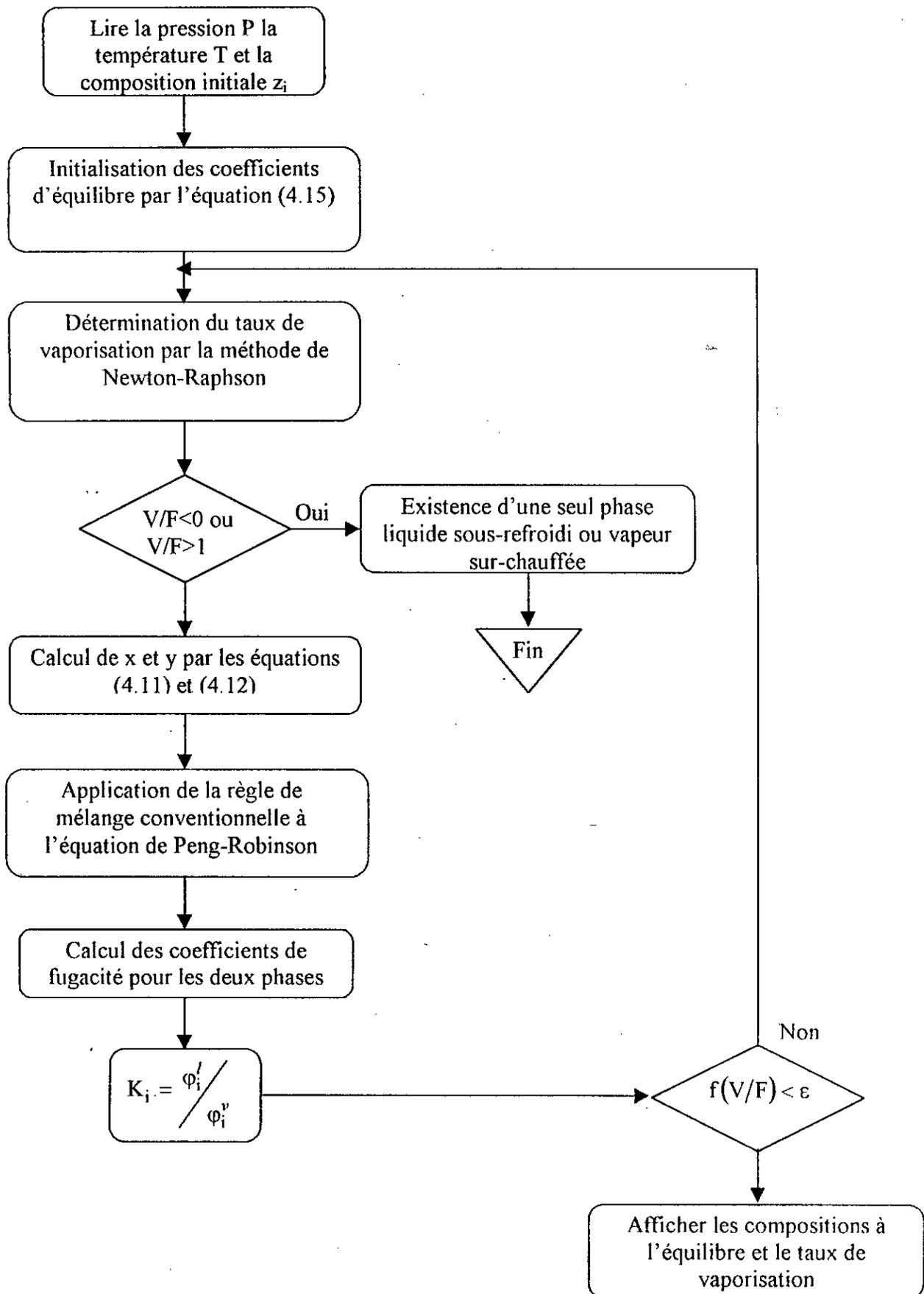
La méthode de résolution est basée sur la méthode de Rachford-Rice couplée à la méthode de Newton-Raphson ; les travaux précédents se sont limités à un binaire et une seule expérience, nous avons apporté une amélioration par l'introduction des systèmes de matrices de n constituants et m expériences.

Les calculs d'équilibre sont basés sur l'équation d'état de Peng-Robinson qui décrit aussi bien la phase liquide que la phase vapeur.

L'organigramme (2) présente le processus itératif de la méthode.



Organigramme 1 : Calcul de la température de bulle.



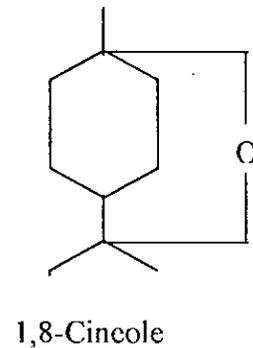
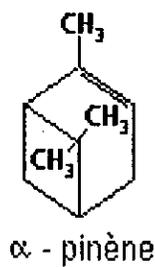
Organigramme 2 : Calcul du flash isotherme.

III. SIMULATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

III.1 Estimation des paramètres critiques

Les programmes élaborés permettent l'estimation des paramètres critiques en cas d'absence de données par un sous-programme basé sur la méthode Lydersen de contribution de groupe ; le facteur acentrique est estimé à l'aide de l'équation de Lee-Kesler, ainsi présenté dans le chapitre précédent.

On obtient ainsi les résultats présentés dans le **Tableau 5.1** respectivement pour le α -pinène, limonène et le 1,8-cineole dont leurs formules chimiques sont les suivantes :



	Tc(°K)	Pc(bars)	ω
α -pinène	630.87	28.9025	0.3255
limonène	658.77	27.554	0.3193
1,8-cineole	661.05	30.1873	0.3431

Tableau 5.1 : Les paramètres critiques des corps purs.

III.2 Etude des systèmes binaires

Nous allons procéder par l'étude des systèmes binaires α -pinène-limonène, α -pinène-1,8-cineole, limonène-1,8-cineole ; dont les coefficients de l'équation d'Antoine ont

été calculés par [20] et les températures d'ébullition normale [18] sont données dans le **Tableau 5.2**.

	A	B	C	Tb(°K)
α -pinène	7.59	1875.1	241.6	429.4
limonène	6.98	1584.6	208.9	450.6
1,8-cineole	7.98	2154.1	245.8	449.6

Tableau 5.2 : Données relatifs au corps purs (coefficients d'Antoine et température d'ébullition).

La référence [19] donne les résultats expérimentaux relatifs aux binaires considérés.

III.2.1 Système α -pinène-limonène

Les tableaux 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 représentent les résultats obtenus à partir du programme de calcul de la température de bulle pour différentes valeurs de k_{ij} et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figure 5.1, 5.2, 5.3, 5.4.

➤ **Tableau 5.3** : $k_{ij}=0$.

x_{1exp}	0.0	0.1063	0.3149	0.4626	0.5941	0.6721	0.8506	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1652	0.4366	0.5964	0.7179	0.7778	0.9055	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	450.6	448	443.4	440	437.1	435.6	431.8	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	446.1	441	437.9	435.3	434	431.1	-
y_{1cal}	-	0.1590	0.4236	0.5830	0.7017	0.7678	0.9022	-

➤ **Tableau 5.4** : $k_{ij}=0.005$.

x_{1exp}	0.0	0.1063	0.3149	0.4626	0.5941	0.6721	0.8506	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1652	0.4366	0.5964	0.7179	0.7778	0.9055	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	450.6	448	443.4	440	437.1	435.6	431.8	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	445.6	440	436.9	434.5	433.3	430.7	-
y_{1cal}	-	0.1649	0.4289	0.5817	0.7004	0.7648	0.8980	-

➤ **Tableau 5.5** : $k_{ij}=0.01$.

x_{1exp}	0.0	0.1063	0.3149	0.4626	0.5941	0.6721	0.8506	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1652	0.4366	0.5964	0.7179	0.7778	0.9055	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	450.6	448	443.4	440	437.1	435.6	431.8	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	445	439.1	435.9	433.6	432.5	430.3	-
y_{1cal}	-	0.1709	0.4349	0.5831	0.6980	0.7606	0.8973	-

➤ **Tableau 5.6** : $k_{ij}=-0.011$

x_{1exp}	0.0	0.1063	0.3149	0.4626	0.5941	0.6721	0.8506	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1652	0.4366	0.5964	0.7179	0.7778	0.9055	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	450.6	448	443.4	440	437.1	435.6	431.8	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	447.1	443.1	440	437.2	435.6	431.8	-
y_{1cal}	-	0.1466	0.4116	0.5764	0.7061	0.7751	0.9091	-

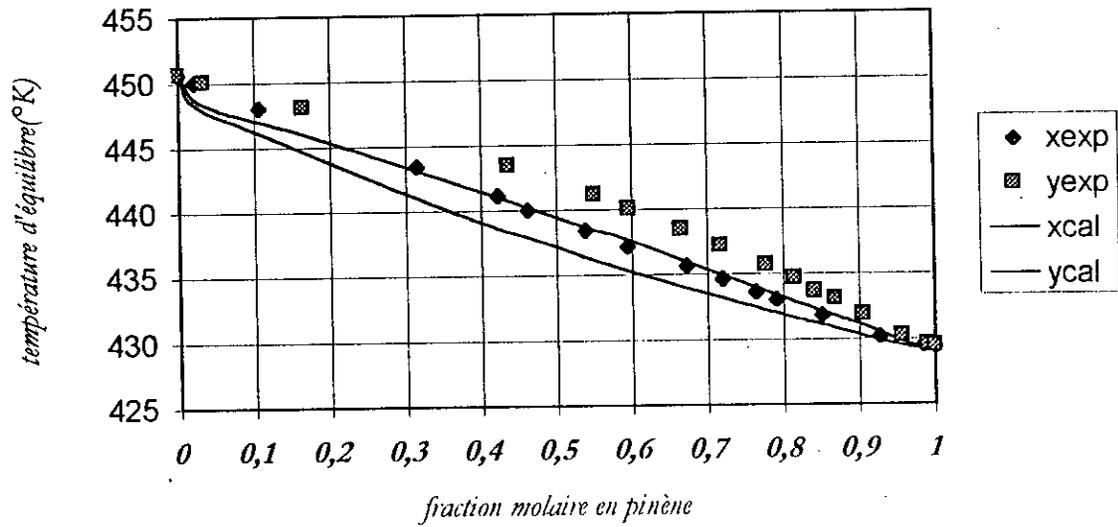
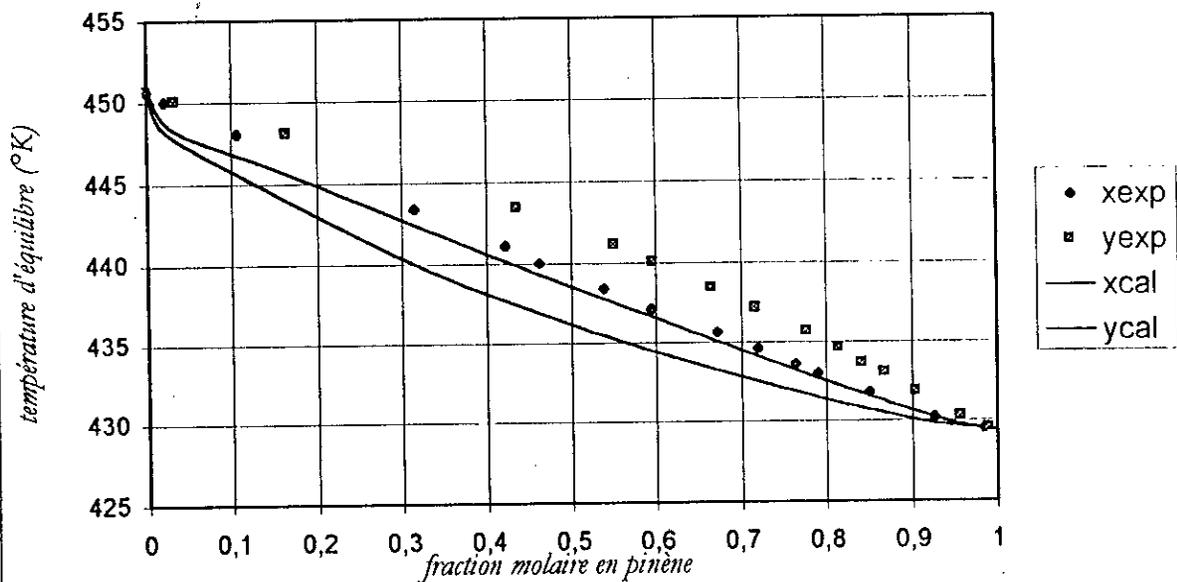
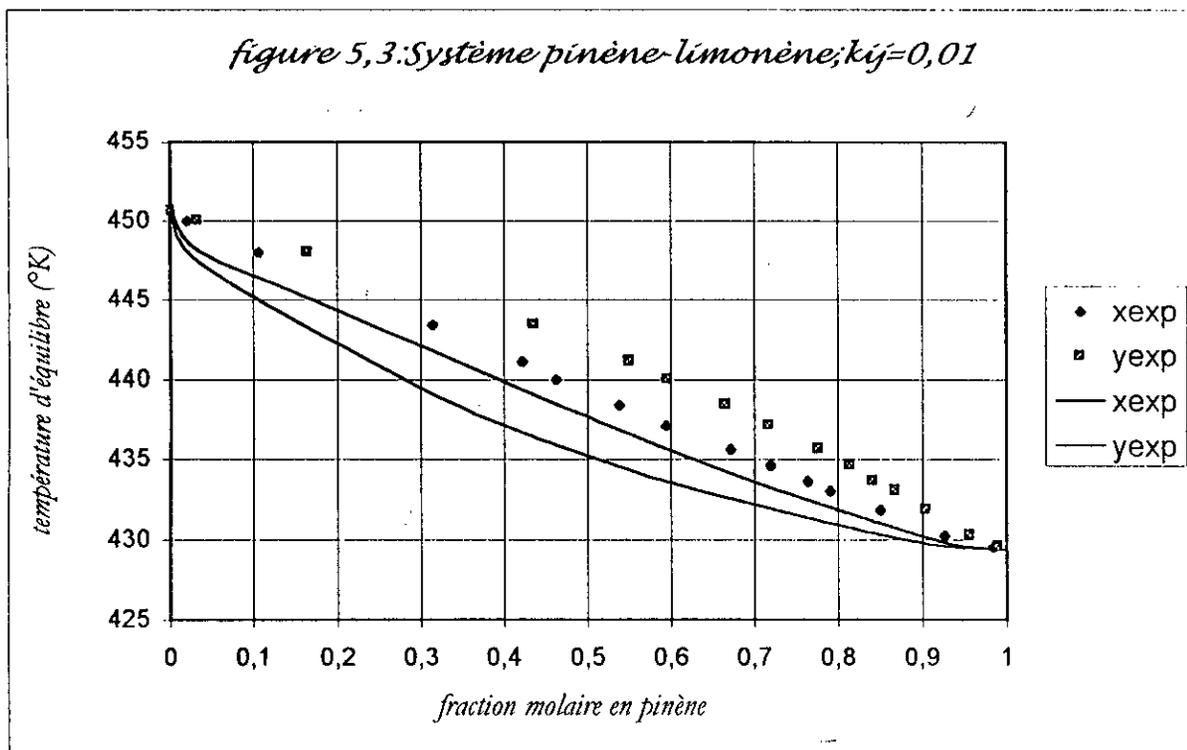
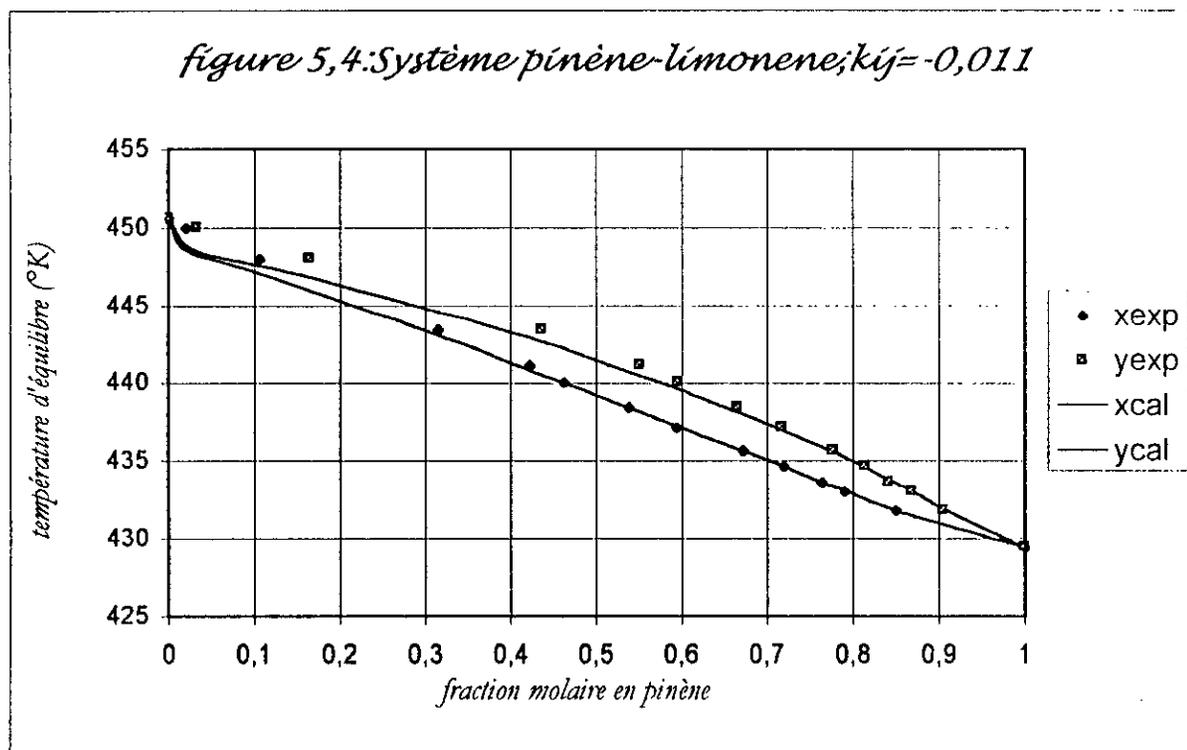
figure 5.1: système pinène-limonène $k_{ij}=0$ figure 5.2: Système pinène-limonène; $k_{ij}=0,005$ 

figure 5,3: Système pinène-limonène; $k_{ij}=0,01$ figure 5,4: Système pinène-limonène; $k_{ij}=-0,011$ 

Pour mieux représenter les résultats expérimentaux, nous avons calculés les écarts entre les valeurs expérimentales et calculés pour chaque valeurs de k_{ij} par la relation :

$$\Delta e = \left(\sum |T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}| \right) / n_{\text{ex}} \quad (5.2)$$

n_{ex} : est le nombre d'expérience ou nombre de points calculés ; les résultats sont données dans le **Tableau 5.7**.

k_{ij}	0.0	0.005	0.01	-0.011
$\Delta e(^{\circ}\text{K})$	1.75	2.42	3.25	0.18

D'après le tableau il est claire que le $k_{ij} = -0.011$ est la valeur optimal qui donne le plus faible écart entre les valeurs expérimentales et calculées.

III.2.2 système α -pinène-1,8-cinèole

Les tableaux 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 représentent les résultats obtenus à partir du programme de calcul de la température de bulle pour différentes valeurs de k_{ij} et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figure 5.5, 5.6, 5.7, 5.8.

➤ **Tableau 5.8 : $k_{ij} = 0$.**

$x_{1\text{exp}}$	0.0	0.1049	0.2059	0.3628	0.5932	0.7276	0.8323	1.0
$y_{1\text{exp}}$	0.0	0.1558	0.2903	0.4729	0.6974	0.8085	0.8924	1.0
$T_{\text{exp}}(^{\circ}\text{K})$	449.6	447	444.7	441.3	436.4	434.1	432	429.4
$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{K})$	-	446.8	444.1	440.3	435.6	433.2	431.4	-
$y_{1\text{cal}}$	-	0.1595	0.2958	0.4805	0.7038	0.8135	0.8893	-

➤ **Tableau 5.9 : $k_{ij}=0.005$**

x_{1exp}	0.0	0.1049	0.2059	0.3628	0.5932	0.7276	0.8323	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1558	0.2903	0.4729	0.6974	0.8085	0.8924	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	449.6	447	444.7	441.3	436.4	434.1	432	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	446.2	443.3	439.3	434.8	432.6	431	-
y_{1cal}	-	0.1655	0.3033	0.4847	0.7017	0.8089	0.8856	-

➤ **Tableau 5.10 : $k_{ij}=0.01$**

x_{1exp}	0.0	0.1049	0.2059	0.3628	0.5932	0.7276	0.8323	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1558	0.2903	0.4729	0.6974	0.8085	0.8924	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	449.6	447	444.7	441.3	436.4	434.1	432	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	445.2	442.5	438.3	433.9	431.9	430.6	-
y_{1cal}	-	0.172	0.3108	0.4891	0.6994	0.8045	0.8812	-

➤ **Tableau 5.11 : $k_{ij}=-0.005$**

x_{1exp}	0.0	0.1049	0.2059	0.3628	0.5932	0.7276	0.8323	1.0
y_{1exp}	0.0	0.1558	0.2903	0.4729	0.6974	0.8085	0.8924	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	449.6	447	444.7	441.3	436.4	434.1	432	429.4
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	447.2	444.9	441.3	436.4	433.8	431.8	-
y_{1cal}	-	0.1533	0.2887	0.4762	0.7054	0.8174	0.8933	-

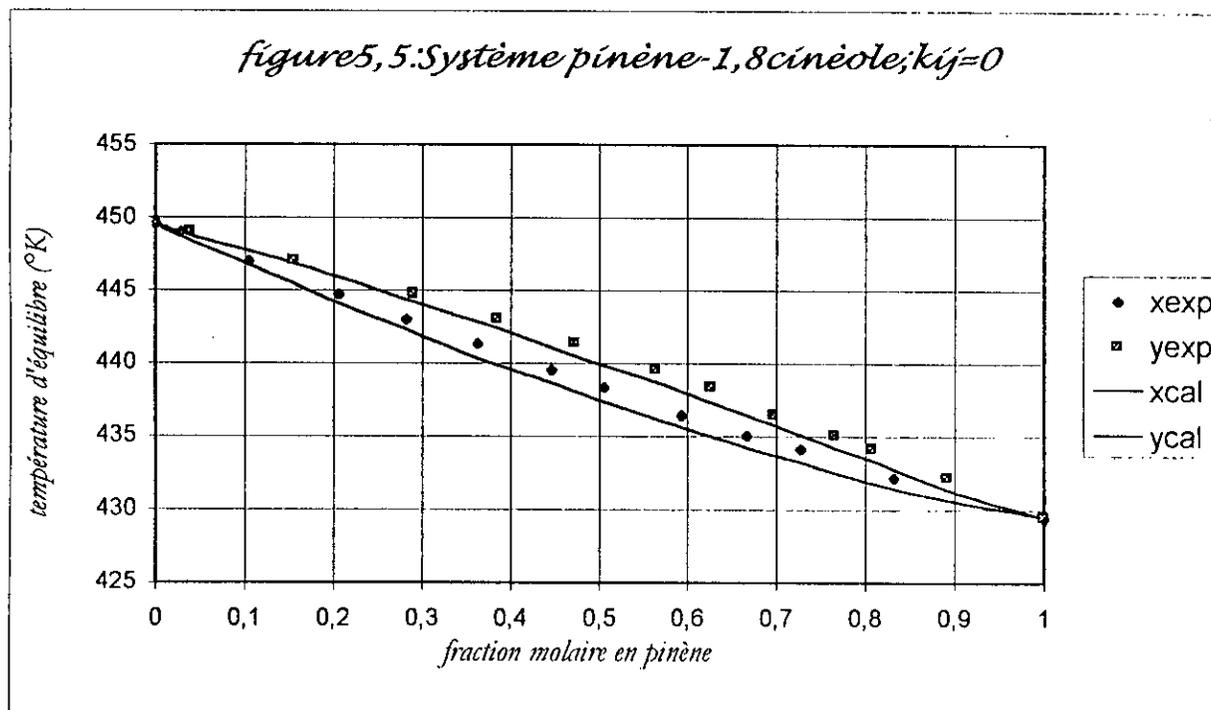
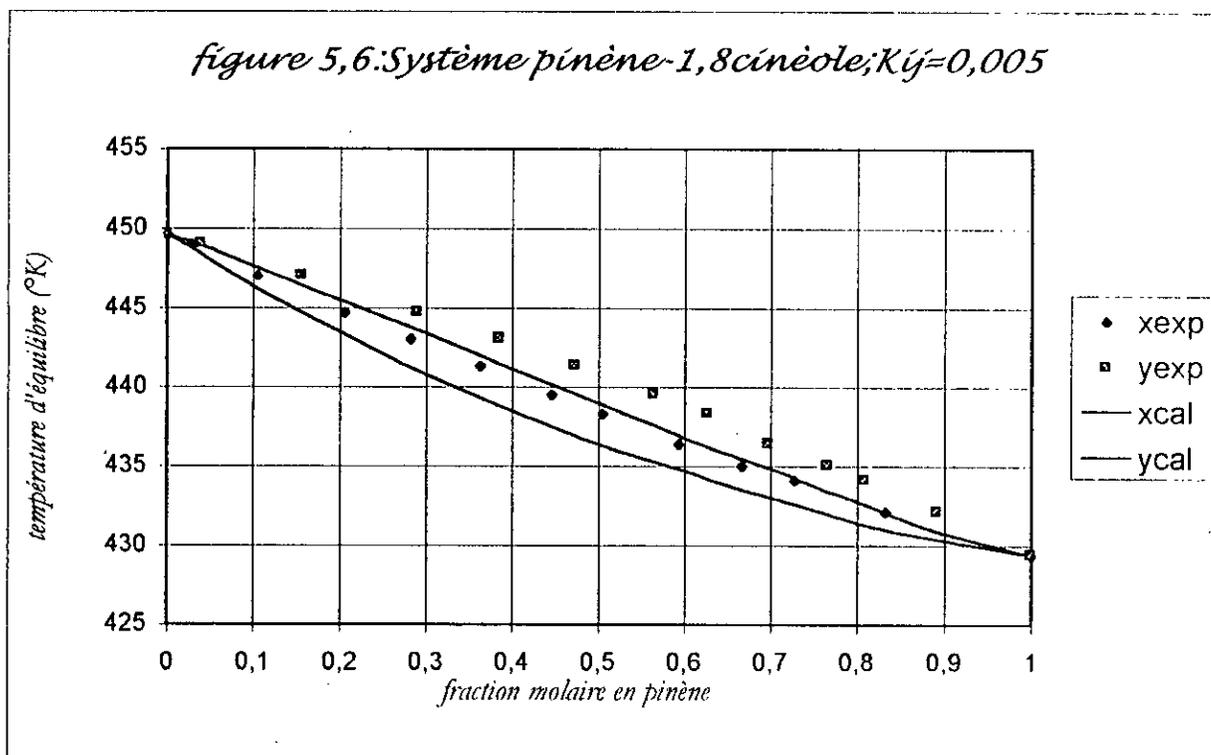
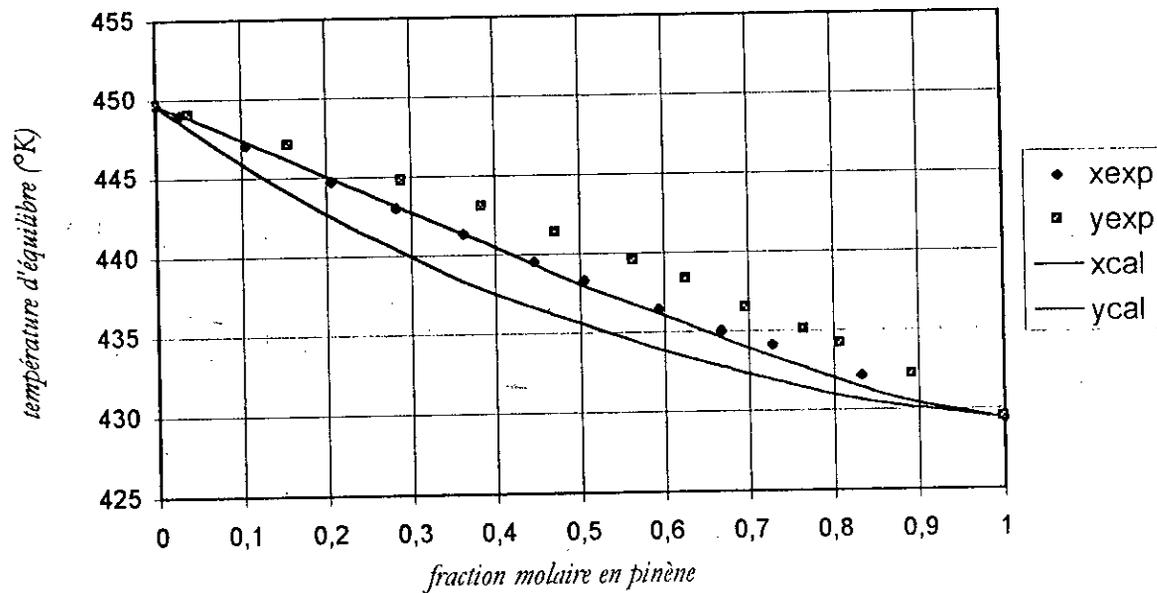
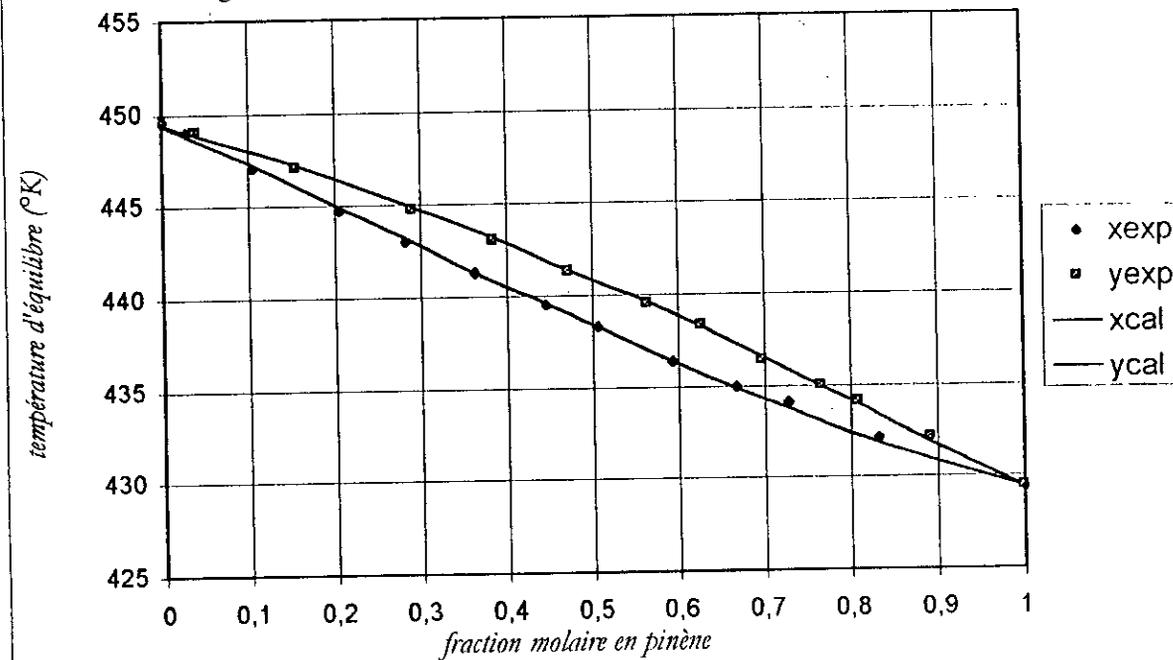
figure 5,5: Système pinène-1,8cinéole; $k_{ij}=0$ figure 5,6: Système pinène-1,8cinéole; $K_{ij}=0,005$ 

figure 5,7: Système pinène-cinéole; $k_{ij}=0,01$ figure 5,8: Système pinène-cinéole; $k_{ij}=-0,005$ 

la méthode d'essais successif sur les valeurs du paramètre d'interaction binaire nous a permis de trouver la valeur optimal qui est -0.005 , le tableau suivant qui illustre les écarts entre les valeurs de température expérimentales et calculées, justifie le choix de cette valeur.

k_{ij}	0.0	0.005	0.01	-0.005
$\Delta e(^{\circ}\text{K})$	0.68	1.38	2.18	0.15

III.2.3 Système limonène-1,8-cineole

Les tableaux 5.12, 5.13, 5.14 représentent les résultats obtenus à partir du programme de calcul de la température de bulle pour différentes valeurs de k_{ij} et les courbes correspondantes sont illustrées sur les figure 5.9, 5.10, 5.11.

➤ **Tableau 5.12 : $k_{ij}=0.0$**

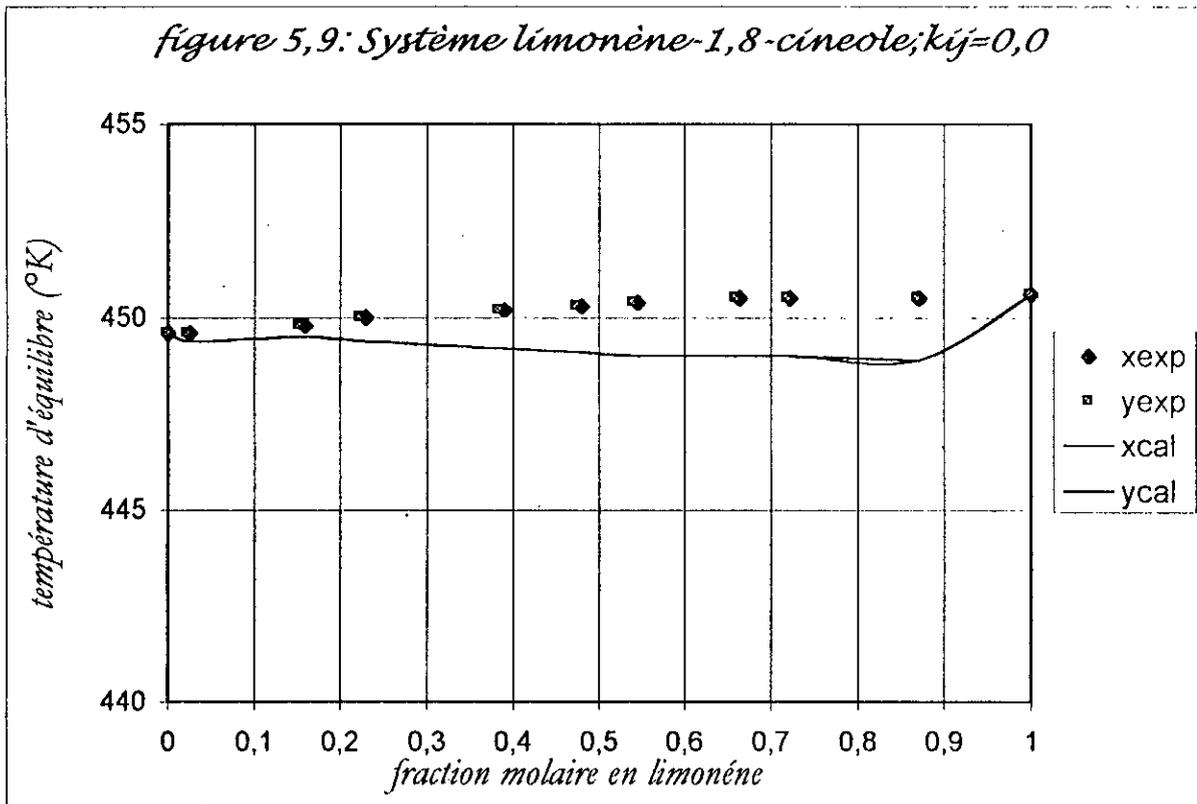
$x_{1\text{exp}}$	0.0	0.1591	0.3905	0.5452	0.6638	0.7222	0.8712	1.0
$y_{1\text{exp}}$	0.0	0.1529	0.3843	0.5400	0.6602	0.7198	0.8707	1.0
$T_{\text{exp}}(^{\circ}\text{K})$	449.6	449.8	450.2	450.4	450.5	450.5	450.5	450.6
$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{K})$	-	449.5	449.2	449.0	449.0	448.9	448.9	-
$y_{1\text{cal}}$	-	0.1908	0.3920	0.5457	0.6634	0.7213	0.8698	-

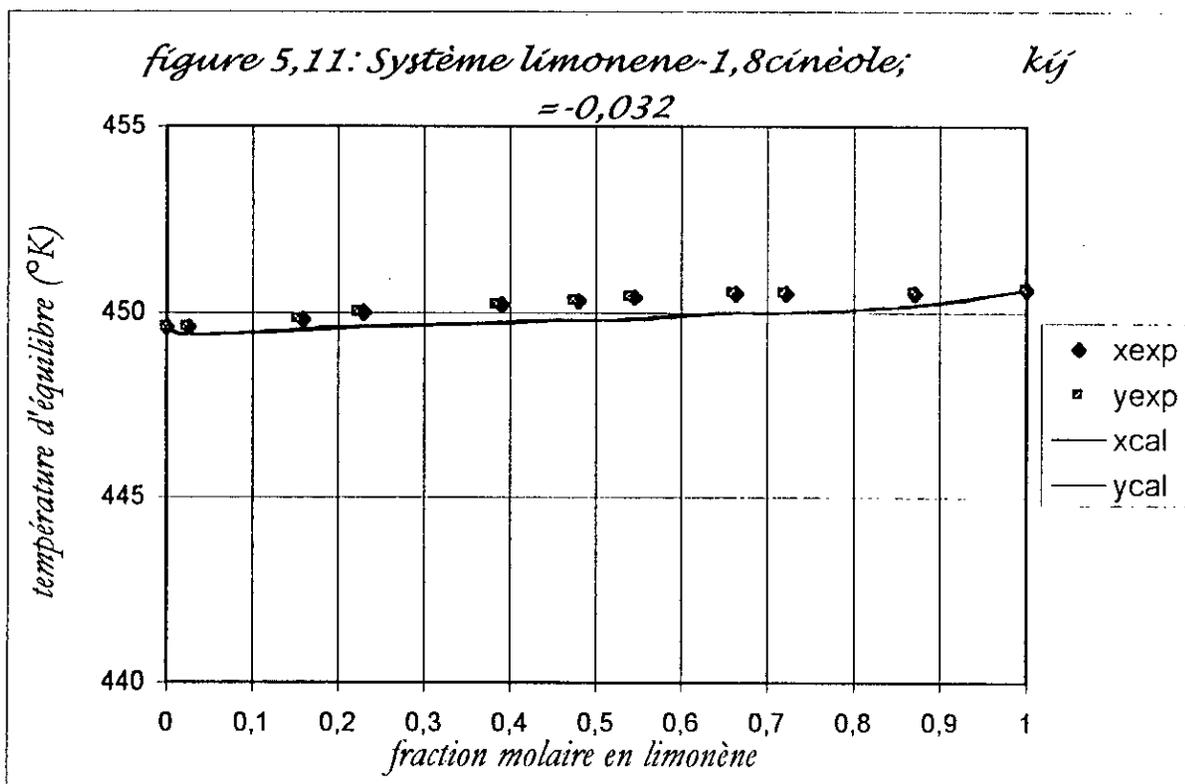
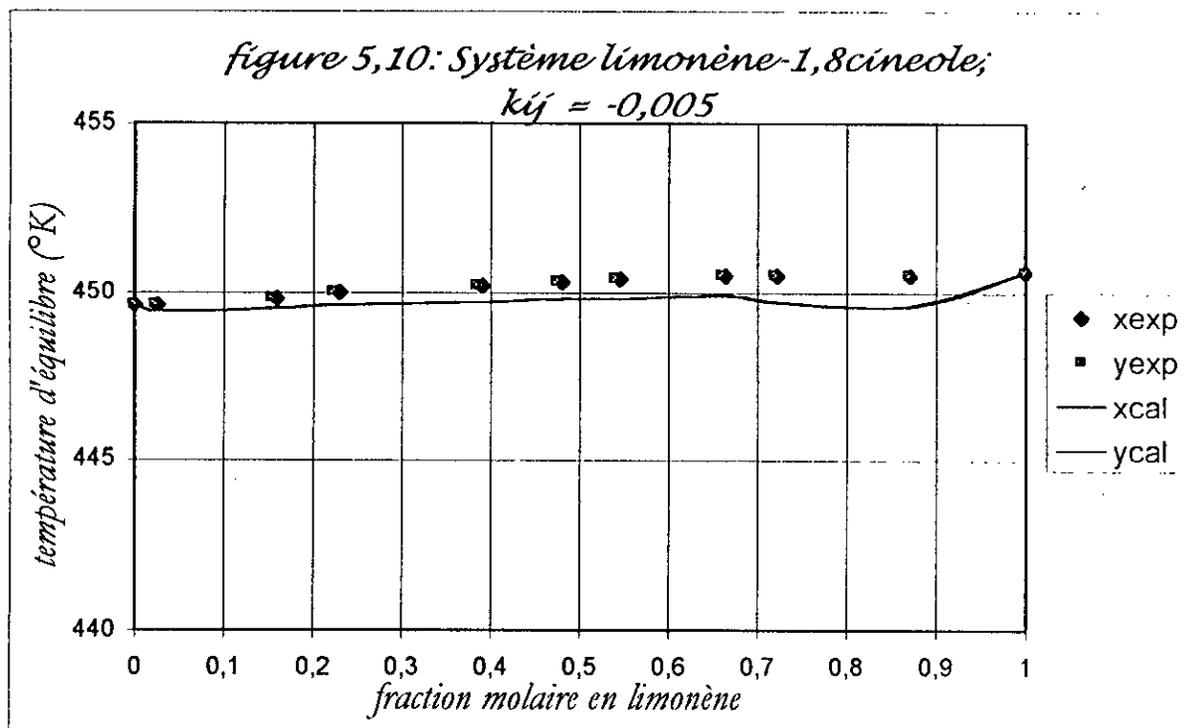
➤ **Tableau 5.13 : $k_{ij}=-0.005$**

$x_{1\text{exp}}$	0.0	0.1591	0.3905	0.5452	0.6638	0.7222	0.8712	1.0
$y_{1\text{exp}}$	0.0	0.1529	0.3843	0.5400	0.6602	0.7198	0.8707	1.0
$T_{\text{exp}}(^{\circ}\text{K})$	449.6	449.8	450.2	450.4	450.5	450.5	450.5	450.6
$T_{\text{cal}}(^{\circ}\text{K})$	-	449.5	449.7	449.8	449.9	449.7	449.6	-
$y_{1\text{cal}}$	-	0.1542	0.3868	0.5460	0.6683	0.7270	0.8790	-

► **Tableau 5.14** : $k_{ij} = -0.032$

$x_{1,exp}$	0.0	0.1591	0.3905	0.5452	0.6638	0.7222	0.8712	1.0
$y_{1,exp}$	0.0	0.1529	0.3843	0.5400	0.6602	0.7198	0.8707	1.0
$T_{exp}(^{\circ}K)$	449.6	449.8	450.2	450.4	450.5	450.5	450.5	450.6
$T_{cal}(^{\circ}K)$	-	449.5	449.7	449.8	450.0	450.0	450.2	-
$y_{1,cal}$	-	0.1220	0.3439	0.5124	0.6470	0.7137	0.8818	-





En se basant sur la méthode d'essais successif concernant les valeurs du paramètre d'interaction binaire nous avons trouvé que -0.032 est la valeur qui optimise le système limonène-1,8-cineole ; le tableau suivant qui illustre les écarts entre les valeurs de température expérimentales et calculées, justifie le choix de cette valeur.

k_{ij}	0.0	-0.005	-0.032
$\Delta e(^{\circ}\text{K})$	1.23	0.62	0.45

III.3 Application aux systèmes ternaires

La détermination des paramètres d'interaction binaires relatifs aux binaires : α -pinène-limonène, α -pinène-1,8-cineole, limonène-1,8-cineole ; nous a permis de faire un essai de calcul par en utilisant le programme du flash isotherme du ternaire α -pinène-limonène-1,8-cineole ; les résultats sont donnés dans le **Tableau 5.15** suivant :

T($^{\circ}\text{K}$)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
448.1	0.0774	0.8059	0.1010	0.1226	0.7941	0.099
445.9	0.1594	0.6198	0.2073	0.2406	0.5802	0.1927
443.7	0.2464	0.4765	0.2657	0.3536	0.4235	0.2343
441.6	0.3379	0.3251	0.3264	0.4621	0.2749	0.2736
439.2	0.4360	0.1669	0.3911	0.5640	0.1331	0.3089
436.4	0.5611	0.0273	0.4104	0.6798	0.0203	0.3024

Tableau 5.15 : Calcul du flash isotherme ; application au mélange ternaire α -pinène-limonène-1,8-cineole

En absence de données expérimentales les résultats ainsi trouvés ne feront pas l'objet d'une éventuelle comparaison.

III.4 Extension des calculs aux huiles essentielles

Grâce à la possibilité des calculs offerts par les programmes que nous avons élaborés l'extension des calculs vers des mélanges plus complexes « huile essentielle » par exemple est possible. Comme exemple de calcul nous avons choisi l'huile essentielle de la référence [3] qui englobe 17 éléments représentant 99.07% d'huile essentielle, cette huile est constituée d'une grande partie de composées terpéniques et en plus faible quantité de dérivés oxygénés.

Nous allons considérer le mélange ternaire suivant : Un mélange α -pinène et de β -pinène le limonène et un mélange de dérivés oxygénés. **Tableau 5.16**

Mélange de α -pinène et de β -pinène en %	2.399
Limonène en %	95.44
Mélange de composés oxygénés	2.16

Tableau 5.16 : Huile essentielle assimilé à un ternaire.

Le tableau suivant présente le résultat de la simulation :

T(°K)	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	V/F
448	0.0219	0.9540	0.0242	0.0250	0.9430	0.032	0.0654
445	0.0245	0.9455	0.030	0.0294	0.9322	0.0384	0.0725
440	0.0253	0.9326	0.0422	0.0332	0.9234	0.0422	0.0786

Tableau 5.17 : Résultat de la simulation par le programme de calcul du flash isotherme.

Notons qu'en absence des données sur le coefficient d'interaction nous allons prendre le cas simple $k_{ij}=0$, ainsi que les calculs ne seront pas comparés du fait de la non disponibilité des résultats expérimentaux.

IV. CONCLUSION

D'après les résultats, il est clair que le modèle homogène basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson et couplé avec la règle de mélange conventionnelle peut représenter les

équilibres thermodynamiques en conséquence les équilibres liquide-vapeur ; en parallèle, l'introduction de l'optimisation des coefficients d'interaction binaires a permis une minimisation importante entre l'expérience et la simulation ; d'où l'étude de l'optimisation de ces paramètres s'avère d'une importance considérable.

Il faut noter que les valeurs des paramètres d'interaction binaires optimum ainsi trouvés sont spécifiques aux binaires considérés.

CONCLUSION GENERALE

La connaissance des équilibres liquide-vapeur demeure indispensable pour la séparation des mélanges, d'où la nécessité de l'étude et le calcul des propriétés thermodynamiques.

Notre étude s'est basée sur la possibilité de traduire les phénomènes physiques notamment les équilibres liquide-vapeur et de proposer une modélisation mathématique qui permet de prévoir le comportement des systèmes en cas d'absence d'études expérimentales pour cela ou avons dans un premier temps élaborés un programme de calcul de la température de bulle d'un mélange binaire à l'aide de l'équation de Peng-Robinson avec la règle de mélange conventionnelle.

La comparaison de données expérimentales tirées de la bibliographie a permis e mettre en évidence l'importance des paramètres d'interaction que nous avons optimisé.

Le deuxième programme mis en œuvre permet de faire un calcul flash d'un mélange complexe que nous avons appliqué à une huile essentielle d'orange douce.

Les deux programmes élaborés basé sur le modèle homogène représenté par l'équation de Peng-Robinson ont démontré la possibilité de l'étude thermodynamique des équilibres liquide-vapeur appliqué aux composés terpéniques.

Bien que les écarts entre valeurs expérimentales et calculées sont légèrement plus grande que ceux obtenus avec le modèle combiné, cette technique à l'avantage de pouvoir être utilisée en l'absence de toutes données expérimentales. Toutefois, il faut avoir une banque de données concernant les paramètres d'interaction binaire.

Aussi la suite à donner serait d'établir ces coefficients d'interaction en déterminant les courbes d'équilibres liquide-vapeur des différents mélanges binaires de composés terpéniques.

Bibliographie

- [1] : N. Boulekbache. *Projet de fin d'Etudes*, ENP, Dépt. Génie Chimique (1995).
- [2] : P. Arnaud. *Cours de chimie organique*. Gauthier-Villars, Editeur (1978).
- [3] : F. Gaouer. *Thèse de magister*, ENP, Dépt. Génie Chimique (1996).
- [4] : M. Hadj-Kali. *Projet de fin d'Etudes*, ENP, Dépt. Génie Chimique (1999).
- [5] : J. Vidal. *Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Institut Français du Pétrole. 1997.
- [6] : *Techniques de l'ingénieur* [J 1026, J 1027, J 1028]. 1989.
- [7] : P. Souchay. *Thermodynamique chimique*. Masson. Troisième Edition (1968).
- [8] : C.E. Chitour. *Raffinage (tome 2) thermodynamique des fluides réels*. Offices des publications Universitaires
- [9] : M. Abbott, H.C. Van Ness. *Théorie et application de la thermodynamique*. Edition McGraw-Hill. Série
- [10] : Stanley I. Sandler. *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley. Third Edition. (1999).
- [11] : Reid, Prausnitz and Sherwood. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Third Edition (1977).
- [12] : S. Sator. *Thèse de magister*, ENP, Dépt. Génie Chimique (1997).
- [13] : J.M. Arnaudiés, H. Fraysse. *Cours de mathématique-1, Algèbre*. Edition Dunod Université (1988).
- [14] : E. Durand. *Solutions numériques des équations algébriques. Tome 1*. Edition Masson.
- [15] : J.M. Smith, H.C. Van Ness. *Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill.
- [16] : A. Lamoudi. *Projet de fin d'Etudes*, ENP, Dépt. Génie Chimique (1997).
- [17] : M. Boumabrat et A. Gourdin. *Méthodes numériques appliquées*. Offices des Publications Universitaires (1983).
- [18] : Perry & Chilton. *Chemical Engineers' Handbooks*. McGraw-Hill. Fifth Edition (1973).
- [19] : F. Farelo, F. Santos, L. Serrano *The Canadian Journal Of Chemical Engineering, volume 69*. 1991. Pages 794-799.
- [20] : A. Khalil. *Projet de fin d'Etudes*, ENP, Dépt. Génie Chimique (2000).

Annexe

Algorithme pour le calcul de la pression de bulle

1. Initialisation de la pression ;
2. Initialisation des coefficients d'équilibre par la relation (4.15) ;
3. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficient d'équilibre ainsi initialisé, $y_i = K_i x_i$
4. Normalisation de la phase vapeur : $S_1 = \sum_i y_i$, $y_i = y_i / S_1$
5. Calcul du coefficient d'équilibre par l'équation d'état :
$$K_i = \phi_i^l(T, P, x) / \phi_i^v(T, P, y)$$
6. Calcul de la composition de la phase vapeur à partir des coefficient d'équilibre ainsi calculé : $y_i = K_i x_i$, $S_2 = \sum_i y_i$
7. Si $|S_1 - S_2| \geq \epsilon$, alors aller à l'étape 4 ;
8. Ré-estimation de la pression, $P = P * S_2$;
9. Si $|S_2 - 1| \geq \xi$, alors aller à l'étape 2 ;
10. Imprimer P,y
11. Fin

Algorithme pour le calcul de la pression de rosée

1. Initialisation de la pression ;
2. Initialisation des coefficients d'équilibre par la relation (4.15) ;
3. Calcul de la composition de la phase liquide à partir des coefficient d'équilibre ainsi initialisé, $x_i = y_i / K_i$
4. Normalisation de la phase liquide : $S_1 = \sum_i x_i$, $x_i = x_i / S_1$
5. Calcul du coefficient d'équilibre par l'équation d'état :
$$K_i = \phi_i^l(T, P, x) / \phi_i^v(T, P, y)$$
6. Calcul de la composition de la phase liquide à partir des coefficient d'équilibre ainsi calculé : $x_i = y_i / K_i$, $S_2 = \sum_i x_i$,
7. Si $|S_1 - S_2| \geq \epsilon$, alors aller à l'étape 4 ;

8. Re-estimation de la pression , $P = P / S_2$;
9. Si $|S_2 - 1| \geq \xi$, alors aller à l'étape 2 ;
10. Imprimer P,x ;
11. Fin

Algorithme pour le calcul du flash isotherme

1. Initialisation des K_i par la relation empirique(4.15) ;
2. Résolution de l'équation (4.14) par rapport à V/F par une méthode numérique de résolution des systèmes non linéaire tel que la méthode de Newton-Raphson ;
3. Calcul des vecteurs compositions x et y par les relations (4.11) et (4.12) ;
4. Critère d'arrêt : $\sum_i^N (y_i - K_i x_i)^2 \leq \epsilon$;
5. Si le teste n'est pas vérifié : calculer les $K_i(T,P,x,y)$ par une équation d'état, aller à l'étape 2 ;
6. Fin