

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : **GENIE CHIMIQUE**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة —  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

**Calcul sur ordinateur des equilibres  
liquide - liquide et liquide - vapeur  
de melanges**

Proposé Par :

M<sup>elle</sup> W. YAICI

Etudié par :

M<sup>elle</sup> D. AIT OUZZOU

M<sup>er</sup> D. ROUIS

Dirigé par :

M<sup>elle</sup> W. YAICI

PROMOTION :

**JANVIER 1988**



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتقدمة للتقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Calcul sur ordinateur des equilibres  
liquide - liquide et liquide - vapeur  
de melanges

Proposé Par :

M<sup>lle</sup> W. YAICI

Etudié par :

M<sup>lle</sup> D. AIT OUZZOU

M<sup>er</sup> D. ROUIS

Dirigé par :

M<sup>lle</sup> W. YAICI

PROMOTION :

JANVIER 1988

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET  
DE  
FIA D'  
ETUDES

1/1) LE MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1/1) COLLEGE 1/1) NATIONALE 1/1) CONSERVATOIRE

Département : ..Génie..chimique.....

Promoteur : Y. A. C. J. ..W.....

Elèves Réguliers : ALT. OUZZOU. et. ROUIS

عملنا هذا يهتم بدراسة توازنات سائل - بخار و سائل - سائل - سائل - سائل  
منعدة المكونات .  
الفقرة النظرية تتركز على نموذج NRTL .  
القسم التطبيقي يسمح لنا، أولاً بوضع برامج تمكننا من حسابات توازنات  
سائل - بخار و سائل - سائل على VAX 220 ثم في القسم الثاني نتخذ أمثلة  
عربية لاختبار صحة النتائج النظرية .

Sujet : .....

Résumé: Notre travail a consisté en l'étude des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide de mélanges à n constituants. La base de la partie théorique est portée sur le modèle NRTL, la partie pratique a permis tout d'abord la mise au point de programmes qui offre la possibilité de représenter par calcul les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide sur le VAX 220 et dans un deuxième temps de tester la validité du modèle avec les données expérimentales disponibles.

Subject : .....

Abstract: Liquid-gas and liquid-liquid equilibrium study was the main feature of this project. The theoretical part of it consisted particularly of the NRTL-model. On the practical point of view a computer program was elaborated which permits the simulation liquid-gas and liquid-liquid equilibrium. Then used experimental data were used in order to test the fitness of the model.



\* REMERCIEMENTS \*

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M<sup>lle</sup> YAICI pour avoir proposé le sujet et nous avoir guidé avec bienveillance durant tout le déroulement de notre travail.

De même, nous remercions chaleureusement M. BENMESSAOUD HOUCHE, SAESAF MOURAD et SARI HAMID pour leur aide précieuse au centre de calcul, sans omettre toute personne qui nous a aidé de près ou de loins.

Nous exprimons notre gratitude à M<sup>r</sup> DJELLAS, M. BOURKIZA, M. TYCZKOWSKI et M. LOUNES pour avoir accepté de nous examiner.

المدرسة الوطنية المتقدمة للتقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# Dedicaces

\*\*\*\*\*  
\* DEDICACES \*  
\*\*\*\*\*

A MON PERE  
A MA MERE  
A MES SOEURS  
A MON ONCLE  
A MES AMIS

-----



\*\*\*\*\*  
\* DEDICACES \*  
\*\*\*\*\*

\*À mes parents, lumière de ma vie, pour leur amour, leur patience  
et leurs encouragements.  
\*À mes soeurs; Zahoua, Samia, Farida, Aldja et Lila.  
\*À mon frère M Aberkane et mon beau frère M Larbi.  
\*À mes amis(ies).

\* A. D \*

المدرسة الوطنية المتقدمة للتقنيات  
المكتبة — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

#####  
#  
# PLAN DETAILLE #  
#  
#####

INTRODUCTION

1. PARTIE THEORIQUE

1.1 INTRODUCTION

1.2 EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

1.2.1 COURBE D'EBULLITION

1.2.2 COURBE DE ROSEE

1.2.3 CONDITIONS THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

1.2.3.1 COEFFICIENT D'EQUILIBRE ET COEFFITION DE FUGACITE.

1.2.4 FLASH ISENTHALPIQUE

1.2.4.1 PRESSION DE BULLE

1.2.4.2 PRESSION DE ROSEE

1.2.5 AZEOTROPIE

1.3 ENTHALPIE

1.4 GRANDEURS D'EXCES

1.5 DIFFERENTS MODELES THERMODYNAMIQUES

1.5.1 MODELES SEMIS PREDICTIF DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

1.5.1.1 MODELE DE VAN LAAR ET DE MARGULES

1.5.1.2 MODELE DE WILSON

1.5.1.3 MODELE UNIQUAC

1.5.1.4 MODELE NRTL

1.5.2 MODELE DE PREVISION DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE -MODELE DE FLORY HUGGINS

1.5.3 CHOIX DU MODELE

1.6 EQUATIONS D'ETAT

1.6.1 EQUATIONS D'ETAT POUR LA PHASE VAPEUR

1.6.1.1 CORRELATION DE PITZER (POLAIRE, APOLAIRE)

1.6.1.2 VOLUME MOLAIRE

1.6.1.3 ENTHALPIE MOLAIRE

1.6.1.4 CORRELATION DE RIHANI

1.6.2 EQUATIONS D'ETAT DE LA PHASE LIQUIDE

1.6.2.1 VOLUME MOLAIRE

1.6.2.2 ENTHALPIE MOLAIRE DANS LA PHASE LIQUIDE

1.7 ENTHALPIE MOLAIRE DU MELANGE

1.8 DETERMINATION DES PARAMETRES CRITIQUE

1.8.1 FACTEUR ACENTRIQUE

1.8.2 TEMPERATURE CRITIQUE POUR UN SYSTEME BINAIRE

1.8.3 PRESSION CRITIQUE

1.9 TENSIONS DE VAPEUR

1.9.1 CORRELATION D'ANTOINE

1.9.2 EQUATION EMPIRIQUE DE RIEDEL

1.9.3 EQUATION DE PITZER

1.9.4 REMARQUES

1.10 APPLICATION DU MODELE

1.10.1 TRAITEMENT DE L'INFORMATION EXPERIMENTAL

1.10.2 DEVIATION QUADRATIQUE ABSOLUE

1.10.3 DEVIATION QUADRATIQUE RELATIF

- 1.10.2 DEVIATION QUADRATIQUE ABSOLUE
- 1.10.3 DEVIATION QUADRATIQUE RELATIVE
- 1.11 EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE
  - 1.11.1 REPRESENTATION D'UN MELANGE TERNAIRE
  - 1.11.2 DIAGRAMME DE DISTRIBUTION
  - 1.11.3 CONDITION THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE LIQUIDE- LIQUIDE

## 2. PARTIE ALGORITHMES

- 2.1 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE -VAPEUR
  - 2.1.1 ALGORITHME UTILISE
  - 2.1.2 INTERPRETATION DU PROGRAMME (ELV)
  - 2.1.3 EXPLICATION DES DIFFERENTS SOUS PROGRAMMES
- 2.2 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE LIQUIDE
  - 2.2.1 ALGORITHME UTILISE
  - 2.2.2 ETUDE DE LA CONVERGENCE
    - 2.2.2.1 SOUS RELAXATION MATHEMATIQUE
    - 2.2.2.2 SOUS RELAXATION PHYSIQUE
  - 2.2.3 DESCRIPTION DES PROGRAMMES UTILISES
    - 2.2.3.1 DESCRIPTION DU PROGRAMME R9NRTL
    - 2.2.3.2 DESCRIPTION DU PROGRAMME FLLTX

## 3. PARTIE REALISATION

- 3.1 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE- VAPEUR
  - 3.1.1 PROGRAMME UTILISE
  - 3.1.2 DONNEES UTILISEES
  - 3.1.3 RESULTATS ET DISCUSSION
  - 3.1.4 CONCLUSION
- 3.2 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE
  - 3.2.1 PROGRAMMES UTILISES
  - 3.2.2 DONNEES UTILISEES
  - 3.2.4 RESULTATS
  - 3.2.4 INTERPRETATION DES RESULTATS
  - 3.2.5 CONCLUSION

CONCLUSION  
NOMENCLATURE  
BIBLIOGRAPHIE  
ANNEXE

## INTRODUCTION

Le calcul des équilibres liquide-vapeur est très souvent utilisé par les ingénieurs, pour l'étude des séparations industrielles. Les applications les plus courantes sont les calculs des points d'ébullition, de rosées et de vaporisation partielles de mélange dans diverses conditions. Les équilibres liquide-liquide ont une grande importance pratique, il convient de savoir que si les phénomènes d'immiscibilité interviennent sur les plateaux des colonnes de distillation, la décantation de deux phases liquides au condenseur, ou la possibilité de séparer les azéotropes par distillation hétéroazéotropique et son utilisation dans l'extraction par solvant.

Notre tâche consiste à dérouler le programme de calcul d'équilibre liquide-vapeur (ELV) et les programmes de calcul d'équilibre liquide-liquide (R9NRTL et FLLTX) sur le système VAX 220 après avoir été exécutés sur le système CDC 6400.

Le programme "ELV" concerne les équilibres liquide-vapeur pour des ternaires dans différents cas cités dans la partie théorique.

Le programme "R9NRTL" et "FLLTX" concernant les équilibres liquide-liquide, permettent de déterminer les paramètres NRTL pour des systèmes ternaires à partir de données liquide-liquide par minimalisation de la somme des carrés des différences d'activité, ou entre fractions molaires mesurées et calculées.

MEMOIRE SUR  
L'ALGÈBRE  
DE LA  
MÉTAPHYSIQUE

#####  
# PARTIE THEORIQUE #  
#####

1 .PARTIE THEORIQUE  
 1.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons tenté d'exposer brièvement l'aspect théorique de notre travail. Il traite en parallèle l'aspect descriptif des phénomènes physico-chimiques (équilibre de phase), en présentant leurs grandeurs caractéristiques et les lois thermodynamiques qui les dirigent. D'autre part l'aspect relations empiriques dans le rôle est d'approximer de façon quantitative les grandeurs intervenant dans les phénomènes, ces corrélations associées à divers équations dérivant de théories moléculaires permettra de donner une représentation qui tiendra compte le plus possible de la non idéalité des systèmes considérés.

1.2 EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR :

1.2.1 COURBE D'EBULLITION (8):

On calcule le point de bulle d'un liquide, la bulle de vapeur émise à une composition  $y$

telle que:  $\sum_{i=1}^n y_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^n K_i x_i = 1$  (A-1)

avec:

$K_i$  : coefficient d'équilibre

1.2.2 COURBE DE ROSEE (8):

Pour un mélange de  $n$  constituants, on écrit que la première goutte de condensat liquide a une composition  $x$  telle que:  $\sum_{i=1}^n x_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^n (y_i / K_i) = 1$  (A-2)

la figure (1) montre la courbe de bulle, de rosée ainsi la courbe d'équilibre. Cette dernière a pour équation:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (A-3)$$

ou  $\alpha$  est la volatilité

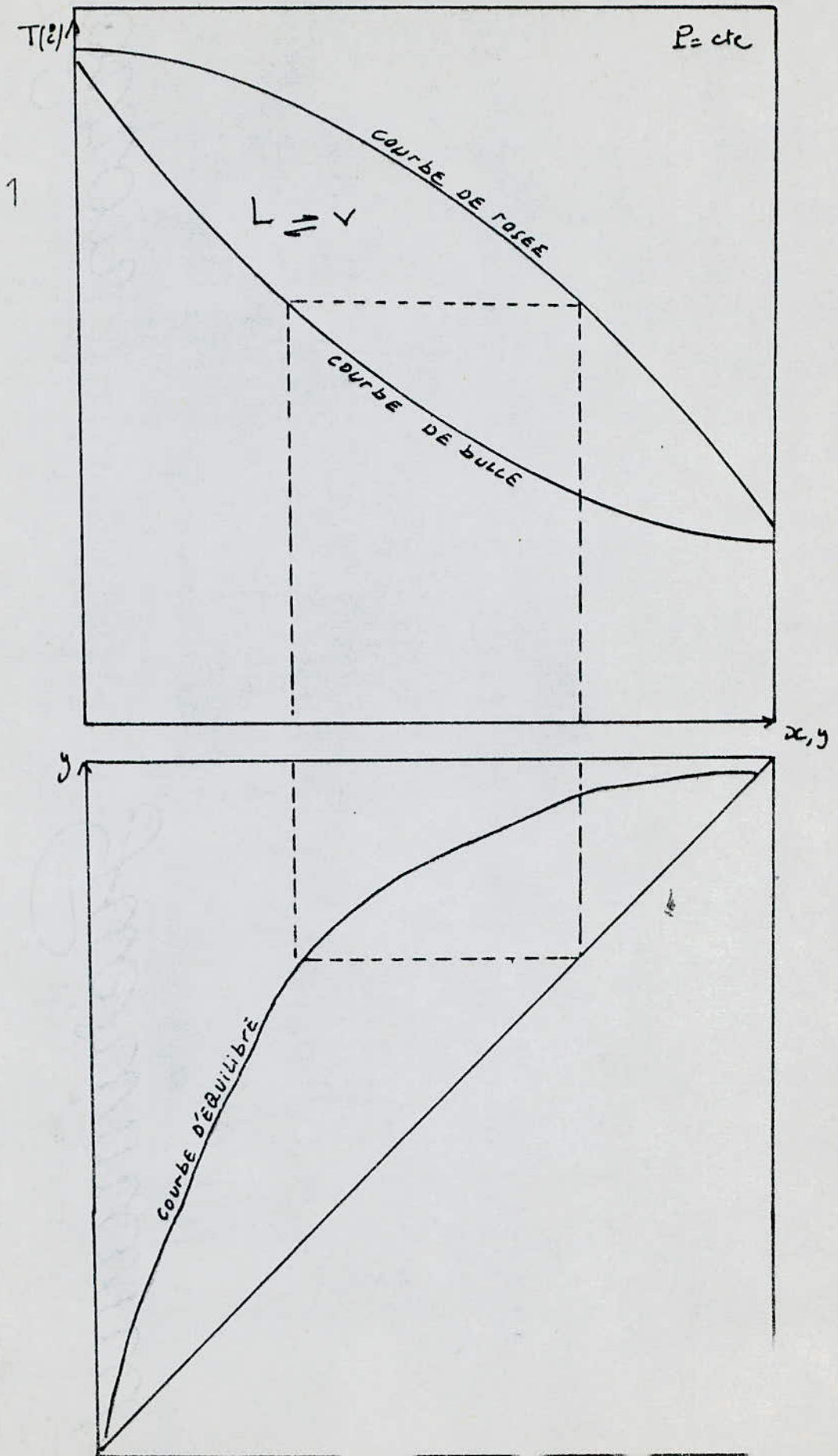
1.2.3 CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DE L'EQUILIBRE (1)

La condition nécessaire d'équilibre liquide-vapeur, pour un mélange de  $n$  constituants

qu'il soit idéal ou non sont:  $(T^L = T^V, P^L = P^V, \mu_i^L = \mu_i^V)$

avec  $1 \leq i \leq n$

FIGURE 1



1.2.3.1 COEFFICIENT D'EQUILIBRE (4):

Désignant par  $\varphi_i$  le coefficient de fugacité du constituant (i) dans le mélange vapeur ou:

$$f_i^v = P y_i \varphi_i \quad (A-4)$$

et si  $\varphi_i^*$  représente le coefficient de fugacité du constituant pur, liquide à la pression  $P$  et à la température du mélange (état de référence) et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité dans le mélange, de ce même constituant (i) on pourra écrire:

$$f_i^v = P \varphi_i^* \gamma_i x_i \quad (A-5)$$

à l'équilibre thermodynamique:

$$P y_i \varphi_i = P \varphi_i^* \gamma_i x_i$$

ou

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \Rightarrow K_i = \frac{\varphi_i^* \gamma_i}{\varphi_i} \quad (A-6)$$

Le terme  $\varphi_i^*$  définie comme coefficient de fugacité du corps pur liquide, à la température et à la pression du mélange, peut se calculer:

$$\varphi_i^* = \frac{P_i^s \varphi_i^{*s} \exp\left(\frac{V_i^{*L}(P-P_i^s)}{RT}\right)}{P} \quad (A-7)$$

ou  $P_i^s$ : tension de vapeur du constituant  
 $\varphi_i^{*s}$ : coefficient de fugacité de (i) pur à saturation

$(P_i^s \cdot \varphi_i^{*s})$ : fugacité de (i) pur à saturation

Le facteur  $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^{*L} dP\right)$  est appelé

correction de POYNTING

Si on admet que la phase liquide est incompressible et par substitution de l'expression de  $\varphi_i^*$  la relation du coefficient d'équilibre s'écrit:

$$K_i = \frac{P_i^s \varphi_i^{*s} \exp\left(\frac{V_i^{*L}(P-P_i^s)}{RT}\right)}{P \cdot \varphi_i} \gamma_i \quad (A-8)$$



#### 1.2.4 FLASCH ISENTHALPIQUE (4):

Est une vaporisation partielle à pression  $P > P_r; P < P_b$  à enthalpie données.

À l'aide d'un bilan de matière portant sur chaque constituant

$$L x_i + V y_i = F_i \quad (A-9)$$

et de la relation d'équilibre  $y_i = K_i x_i$

on peut écrire que  $x_i = \frac{F_i}{L + V K_i}$

où :

- $L$  : est le nombre de moles de la phase liquide
- $V$  : est le nombre de moles de la phase vapeur
- $F_i$  : l'alimentation

Si l'enthalpie  $H$  donnée à la pression  $P$ , la fraction vaporisée est déterminée par interpolation linéaire sur la fraction  $H(V)$ .

$$V = \frac{H - H^b}{H^r - H^b} \sum_{i=1}^n F_i \quad (A-10)$$

##### 1.2.4.1 PRESSION DE BULLE D'UN MELANGE (4):

On écrira:

$$y_i = K_i x_i$$

$$K_i = \frac{P_i^s}{P}$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1$$

⇒

$$P^b = \sum_{i=1}^n P_i^s x_i$$

$$y_i = \frac{P_i^s}{P} x_i$$

(A-11)

##### 1.2.4.2 PRESSION DE ROSEE D'UN MELANGE

On écrira:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i = \frac{P_i^s}{P}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1$$

⇒

$$\frac{1}{P^r} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{P_i^s}$$

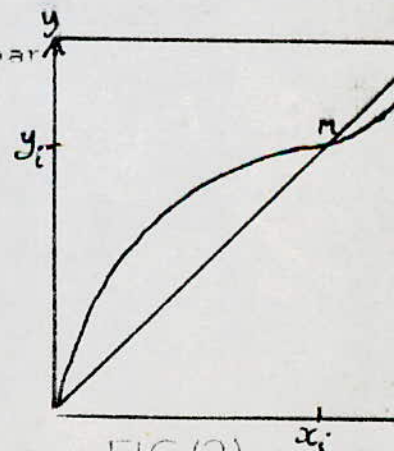
(A-12)

##### 1.2.5 AZEOTROPIE (4):

On dit qu'il y'a azéotropie, lorsque la courbe de pression de bulle, passe par un maximum ou un minimum.

Et en ce point, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition.

L'équilibre azéotropique est non sélectif; son importance pratique est donc considérable. Un mélange azéotropique ne peut être séparé par distillation.



la figure (2) montre un exemple d'azéotropie pour un système binaire; le point M représente point azéotropie

### 1.3 ENTHALPIE (7):

L'enthalpie d'un corps pur est la quantité totale de chaleur contenue dans ce corps, dont l'état thermodynamique doit être définie par, la pression et la température.

à pression constante l'enthalpie  $H = \int C_p dT + h$  (A-13)

avec  $h$  : la chaleur latente de vaporisation  
cette chaleur latente est définie comme étant la quantité de chaleur fournie à l'unité de poids d'une substance pour la transformer en vapeur exprimée en calorie/mole

la chaleur spécifique d'une substance est le rapport entre la capacité calorifique de cette substance sur la capacité d'une même masse d'eau

$$C_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$$

à l'état des gaz parfaits à pression constante  $C_p^0$  a la forme suivante exprimées en cal/mol  $K^{-1}$

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (A-14)$$

### 1.4 GRANDEURS D'EXCES (1):

La grandeur d'excès  $Y^E$  est la différence, entre la valeur d'une propriété thermodynamique  $Y$  pour une solution réelle et la valeur  $Y^{id}$  de cette propriété, aurait la solution était idéal, dans les mêmes conditions de pression, de température et de composition:

$$Y^E = Y - Y^{id}$$

pour un mélange :  $Y^E = Y^M - Y^{M, id}$

La grandeur d'excès et de mélange pour le volume et l'enthalpie sont confondues:

$$V^E = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{V}_i - V_i^0) \quad V^E > 0 \text{ dilatation du mélange} \quad (A-15)$$

$$H^E = \sum_{i=1}^n n_i (\bar{H}_i - H_i^0) \quad H^E > 0 \text{ l'opération est exothermique} \quad (A-16)$$

## 1.5 DIFFERENTS MODELES THERMODYNAMIQUE

### 1.5.1 MODELE SEMI PREDICTIF DE CALCUL DES COEFFITIONS D'ACTIVITE

#### 1.5.1.1 MODELE DE VAN LAAR ET DE MARGULES (1):

Les modèles de VAN LAAR et de MARGULES permettent de décrire les systèmes binaires. la fonction d'excès molaire de GIBBS  $G_m^E$  est proposée à l'aide de deux paramètres  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  en fonction de la température; sont obtenue à partir des données expérimentales.

modèles de MARGULES et de VAN LAAR	
	$G_m^E$ $\ln \gamma_i$ , $i+j$
MODELE DE VAN LAAR	$RT \frac{A_{12} X_1 X_2}{A_{12} X_1 + A_{21} X_2} \quad A_{ij} \left( \frac{A_{ji} X_j}{A_{ij} X_i + A_{ji} X_j} \right)^2$
MODELE DE MARGULES	$RT X_1 X_2 (A_{12} X_1 + A_{21} X_2) \left( A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij}) X_i \right) X_j^2$

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires

#### 1.5.1.2 MODELES DE WILSON (1,14):

Ce modèle semi théorique est fondé sur le concept de composition locale; il s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité; il n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire. L'enthalpie libre d'excès molaire est donnée par cette relation.

$$\frac{G_m^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n X_i \ln \left( \sum_{j=1}^n A_{ij} X_j \right) \quad (1-17)$$

avec

$$A_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left( - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right) \quad A_{ii} = 1 \quad \forall i \quad (1-18)$$

$V_i$  : est le volume molaire liquide du composant (i) pur

$(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  : terme d'énergie déterminé empiriquement.

L'écart des paramètres  $A_{ij}$  par rapport à l'unité, fournit une indication sur la non idéalité de la solution.

Lorsque :

$$A_{12} = A_{21} = 1 \quad \text{la solution est idéale}$$

$$A_{12} > 1; A_{21} > 1 \quad \text{la solution présente un écart négative par rapport à l'idéalité, ce qui implique } G_m^E < 0 \text{ et vice versa.}$$

Finalement pour un mélange binaire, le coefficient d'activité  $\gamma_i$  peut être calculé.

$$\ln \gamma_i = -\ln(X_i + A_{ij} X_j) + X_j \left( \frac{A_{ij}}{X_i + A_{ij} X_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji} X_i + X_j} \right) \quad (A-19)$$

avec  $i \neq j$

### 1.5.1.3 MODELE UNIQUAC (1,14):

Ce modèle est développé sur une base théorique de thermodynamique statistique. la composition est considérée comme un concept local dépendant de l'environnement de la molécule.

$$G_m^R = G_m^E \text{ (combinatoire)} + G_m^R \text{ (résiduelle)}$$

$$\frac{G_m^E}{RT} = \sum_{i=1}^n X_i \ln \frac{\phi_i}{X_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n X_i q_i \ln \frac{\theta}{\phi_i} \quad (A-20)$$

$$\frac{G_m^R}{RT} = - \sum_{i=1}^n X_i q_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (A-21)$$

pour les coefficient d'activités:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{(c)} + \ln \gamma_i^{(r)}$$

$$\text{avec: } \ln \gamma_i^{(c)} = \ln \frac{\phi_i}{X_i} + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{X_i} \sum_{j=1}^n X_j l_j \quad (A-22)$$

$$\ln \gamma_i^{(r)} = q_i \left( 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (A-23)$$

$$\text{ou } l_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (A-24)$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_{i=1}^n q_i X_i} \quad \text{c'est la fraction d'aire moyenne} \quad (A-25)$$

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_{j=1}^n r_j X_j} \quad \text{c'est la fraction moyenne de segment} \quad (A-26)$$

( $q_i$ ,  $r_i$ ) sont les paramètres structurant; déterminés à partir des angles et la longueur des liaisons

est un paramètre ajustable

Ce modèle représente des équilibres liquide-liquide pour des mélanges multicomposant, est applicable aux solutions polymères et aux solutions de faibles ou de grandes dimension moléculaire.

### 1.5.1.4 MODELE NRTL (1,14,4):

Ce modèle est généralement fondé sur le concept de composition locale, mais il présente l'avantage sur le modèle de WILSON de pouvoir représenté des équilibres liquide-liquide. Il nécessite trois paramètres par système binaire.

L'enthalpie libre d'excès molaire est exprimé par:

$$G_m^E = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{x_j \exp(-\frac{\alpha_{ij}}{k_i} (g_{ji} - g_{ii})/RT)}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-\frac{\alpha_{ik}}{k_i} (g_{ki} - g_{ii})/RT)} (g_{ji} - g_{ii}) \quad (1-27)$$

avec :

$g_{ij}$  est un paramètre d'enthalpie libre concernant l'interaction (i-j)

$\alpha_{ij}$  caractérise l'environnement de la molécule (i) par la molécule (j)

$$g_{ij} = g_{ji} \quad ; \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

notons par  $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}$  et  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$  (1-28)

pour un mélange binaire :

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} + \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right) \quad (1-29)$$

le coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left( \frac{\tau_{ji}}{j_i} \left( \frac{G_{ij}}{x_i + x_j G_{ij}} \right) + \frac{\tau_{ij}}{i_j} \left( \frac{G_{ji}}{x_j + x_i G_{ji}} \right) \right) \quad (1-30)$$

les paramètres sont les suivants:  $\tau_{12}, \tau_{21}, \alpha_{12}, \alpha_{21}$

$\alpha_{ij} \in (0.2, 0.47)$  selon le système

$$C_{ij} = \tau_{ij} R T \quad ; \quad C_{ij}, \alpha_{ij} \text{ dépendent de la température} \quad (1-31)$$

### 1.5.2 MODELE DE PREVISION DE CALCUL DES COEFFITIONS D'ACTIVITE

Ces modèles faisant appel aux propriétés des corps purs en absence de données expérimentales.

#### - Le MODELE DE FLORY HUGGINS (1)

S'applique aux solutions polymères.

### 1.5.3 CHOIX DU MODELE

Un modèle est d'autant plus rigoureux quand les équations qui le composent sont confirmées aux phénomènes moléculaire, et un modèle est d'autant plus intéressant quand il est généralisable à beaucoup de cas. Le modèle NRTL, dont le système binaire à un mélange de n constituants se fait sans notables modifications. Aussi l'avons nous choisi

## 1.6 EQUATIONS D'ETAT

### 1.6.1 EQUATIONS D'ETAT DE LA PHASE VAPEUR (4) :

C'est l'équation du VIRIEL dont la forme est la suivante :

$$Z = 1 + B'(T) P + C'(T) P^2 \quad (1-32)$$

pour de faibles densités, on peut la limiter au second terme:

$$Z = 1 + B(T) P$$

on peut aussi la transformer de cette façon:

$$Z = 1 + \frac{B^M P}{R T} \Rightarrow \frac{P \check{V}}{R T} = 1 + \frac{B^M P}{R T} \quad (1-33)$$

où

$$B^M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad \text{est le second coefficient de VIRIEL du mélange gazeux} \quad (1-34)$$

avec  $B_{ij} = B_{ji}$

$$B_{ij} = (B_{ii} + B_{jj}) / 2$$

Pour un mélange gazeux, on applique la corrélation de PITZER et CURL.

### 1.6.1.1 CORRELATION DE PITZER (POLAIRE ET APOLAIRE) (4,3,2):

La formule générale est la suivante:

$$\left( \frac{B_{ij} P_c}{R T_c} \right) = \left( \frac{B P}{R T} \right)^{(1)} + W \left( \frac{B P}{R T_c} \right)^{(1)} \quad (1-35)$$

avec :

$$\begin{aligned} \left( \frac{B_{ij} P_c}{R T} \right) &= 0.1445 - 0.330 T_r^{-1} - 0.1385 T_r^{-2} - 0.0121 T_r^{-3} \\ \left( \frac{B_{ij} P_c}{R T_c} \right)^{(1)} &= 0.073 + 0.46 T_r^{-1} - 0.5 T_r^{-2} - 0.097 T_r^{-3} - 0.0073 T_r^{-4} \end{aligned}$$

Cette formule est applicable pour des mélanges binaires (i-j) non polaires.

$$\mu_{ri} < 4$$

Lorsque la corrélation de PITZER est étendue au composé polaire.

$$B_{ii} = \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} \left[ \left( \frac{B^M P_c}{R T_c} \right) + \left( \frac{B^M P_c}{R T_c} \right)^{\mu} + \left( \frac{B^M P}{R T_c} \right)^{\mu} \right] \quad (1-36)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{B P_c}{R T_c} \right)^{(\mu, Tr_i)} &= -5.237220 + 5.66580 \ln \mu_{ri} - 2.133816 (\ln \mu_{ri})^2 \\ &\quad + 0.2525373 (\ln \mu_{ri})^3 + 1 \left[ 5.769770 - 6.181427 \ln \mu_{ri} + \right. \\ &\quad \left. 2.283270 (\ln \mu_{ri})^2 - 0.2649047 (\ln \mu_{ri})^3 \right] \end{aligned} \quad (1-37)$$

$$\left( \frac{B P}{R T} \right)^{(\mu, Tr_i)} = \frac{\mu}{\mu_{ri}} \exp(6.60(0.7 - Tr_i)) \quad \mu_{ri} > 4 \quad (1-38)$$

$$\frac{\mu}{\mu_{ri}} = 10 \frac{5.2}{\mu_{ci}^2} T_{ci}^2 \quad (1-39)$$

### 1.6.1.2 VOLUME MOLAIRE (4,3):

Le volume molaire dans la phase vapeur à la forme suivante:

$$V = \frac{RT}{P} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (1-40)$$

### 1.6.1.3 ENTHALPIE MOLAIRE (4,3):

L'enthalpie dans la phase vapeur est définie:

$$h^v = \sum_i y_i h_i^* + (B^M - T \frac{dB^M}{dT}) \frac{B}{J} \quad (1-41)$$

où  $B^M$  est le second coefficient du VIRIEL pour le mélange (i-j) et on prend  $J = 41.3$  si  $B^M$  exprimé en CM<sup>3</sup>/MOL, la pression P en ATM et h en CAL/MOL. Sachant que  $h^v$  a été définie par la corrélation de RIHANI.

### 1.6.1.4 CORRELATION DE RIHANI (3):

Elle à la forme suivante:

$$h_i^v = h_i^* + C_1 T + \frac{C_2}{2} T^2 + \frac{C_3}{3} T^3 + \frac{C_4}{4} T^4 + C_5 T^5 \quad (1-42)$$

$C_1, C_2, \dots, C_5$  se trouve dans la littérature.

## 1.6.2 EQUATION D'ETAT DANS LA PHASE LIQUIDE

### 1.6.2.1 VOLUME MOLAIRE (3):

Cette équation peut s'écrire de cette façon :

$$V = \sum_i N_i v_i^l(T) \quad , \text{ où } v_i^l(T) \text{ est le volume molaire du } (1-43)$$

constituant (i) liquide à saturation,  
est une donnée qui se trouve dans la littérature.

Pour le calcul du volume molaire dans cette phase pour un constituant (i):

$$v_i^l = A + bT + cT^2 \quad (1-44)$$

avec:  $A = v_1^l - bT_1 - cT_1^2$   $b = \frac{(v_2^l - v_1^l) - c(T_2^2 - T_1^2)}{T_2 - T_1}$

$$c = \frac{(T_3 - T_1)(v_2^l - v_1^l) - (v_3^l - v_1^l)(T_2 - T_1)}{(T_2^2 - T_1^2)(T_3 - T_1) - (T_3^2 - T_1^2)(T_2 - T_1)}$$

Elle valable entre deux températures  $T_1, T_2$

### 1.6.2.2 ENTHALPIE MOLAIRE DANS LA PHASE LIQUIDE (3):

Elle est définie dans cette phase comme étant:

$$h^l = \sum_{i=1}^n x_i h_i^* + h^l + \sum_{i=1}^n \left[ \frac{RT}{J} \left( B_{ii} + \frac{RT}{P} \frac{dB_{ii}}{dT} \right) + (B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT}) \frac{P_i^s}{J} + (v_i^l - T \frac{dv_i^l}{dT}) \frac{P - P_i^s}{J} \right] \quad (1-45)$$

## 1.7 ENTHALPIE MOLAIRE DU MELANGE

On peut définir l'enthalpie du mélange d'après cette équation:

$$h^m = \sum_i \frac{x_i}{\sum_k x_k} \sum_j x_j G_{ji} \left( C_{ji}^c - 273.15 C_{ji}^T \right) \left( 1 - \alpha_{ij} \left( Z_{ij} - \frac{\sum_k Z_{ki} G_{ki} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \right) + R T \alpha_{ij} Z_{ij} \left( Z_{ji} - \frac{\sum_k Z_{ki} G_{ki} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (1-46)$$

avec :

$$Z_{ij} = \frac{C_{ij}^c + C_{ij}^T (T - 273.15)}{1.98726 T} ; \alpha_{ij} = P_{ij}^c + P_{ij}^T (T - 273.15) \quad (1-47)$$

comme nous voyons, les corrélations utilisent le principe des états correspondants en tenant compte des effets de taille des molécules par l'intermédiaire du facteur acentrique W

## 1.8 DETERMINATION DES PARAMETRES CRITIQUES (4,3):

### 1.8.1 FACTEUR ACENTRIQUE W (4):

On peut le définir pour un constituant donné (i)

$$W_i = -(\log (P_i^s / P_{ci})) - 1 ; \text{ où } P_i^s \text{ est la pression de saturation du corps à la température absolue.} \quad (1-48)$$

$$T = 0.7 T_{ci}$$

Pour un mélange binaire (i-j) nous avons :

$$W_{ij} = (W_i + W_j) / 2$$

### 1.8.2 TEMPERATURE CRITIQUE POUR UN BINAIRE (4):

Pour un mélange binaire (i-j) la température critique est définie par cette relation:

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (1-49)$$

avec:

$$K_{ij} < 1 \quad \text{où } K_{ij} \text{ est un terme correctif déterminé à partir des résultats expérimentaux.}$$

### 1.8.3 PRESSION CRITIQUE POUR UN BINAIRE (4):

Pour un mélange binaire (i-j) la pression critique est définie comme suit:

$$P_{cij} = Z_{cij} R T_{cij} / V_{cij} \quad (1-50)$$

avec :

$$Z_{cij} = (Z_{ci} + Z_{cj}) / 2 ; Z_{ci} = P_{ci} V_{ci} / R T_{ci}$$



$$d'où P_{ij} = 4T_{cij} \left( \frac{P_{ci} V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} V_{cj}}{T_{cj}} \right) / (V_{ci} + V_{cj})^3 \quad (A-51)$$

### 1.9 TENSION DE VAPEUR (3,4,6,7):

La tension de vapeur mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour créer une phase vapeur en équilibre thermodynamique. C'est une fonction croissante de la température. Elle est déterminée par la relation thermodynamique suivante:

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{\Delta H^v}{T(V_g - V_l)} \quad (\text{équation de CLAYPERON}) \quad (A-52)$$

ou :

- $P^s$  : tension de vapeur
- $T$  : température absolue en K
- $(V_g - V_l)$  : variation de volume
- $\Delta H^v$  : chaleur de vaporisation moléculaire

Après intégration de cette équation, en supposant  $H$  constante nous pouvons écrire :

$$\ln P = -\frac{\Delta H^v}{R} \cdot \frac{1}{T} + Cte$$

#### 1.9.1 CORRELATION D'ANTOINE (1,4,7):

A partir de l'équation précédente, en substituant à  $H$  et  $T$  des constantes obtenues par ajustements aux résultats expérimentaux d'où la relation d'ANTOINE pour un constituant (j) :

$$\log P = A - \frac{B}{C+t}$$

$$P_j = \frac{1}{(\text{mm Hg}) 760} \exp\left(2.302585\left(A - \frac{B}{C+(T-273.15)}\right)\right) \quad (A-53)$$

Cette relation est valable qu'au dessous de 2 ATM

#### 1.9.2 EQUATION EMPIRIQUE DE RIEDEL (1,4,7):

En pratique, on utilise l'équation de RIEDEL (pour un constituant j quelconque) dont la forme est la suivante:

$$P_j^s = \exp\left(P_1 + \frac{P_2}{(P_3 + T)} + P_4 T + P_5 T^2 + P_6 \ln T\right) \quad (A-54)$$

#### 1.9.3 EQUATION DE PITZER (1,4):

Cette équation a la forme suivante:

$$P_j^s = P_{ij}^s \left[ \exp \left[ 2.3025 \left( -0.3456 + \frac{1.434}{T_r} - \frac{4.318}{T_r^2} + \frac{3.209}{T_r^3} \right) + W \left( \frac{0.3981}{T_r} - \frac{2.524}{T_r^2} + \frac{2.008}{T_r^3} + \frac{0.1175}{T_r^4} \right) \right] \right] \quad (A-55)$$

avec:

$$T_r = T/T_c$$

#### 1.9.4 REMARQUE:

Il est très utile de calculer par rapport à la température, la dérivée de la pression de vapeur de chacune des équations précédentes, afin de calculer l'enthalpie dans la phase liquide.

ANTOINE :

$$\frac{dP_j^s}{dT} = \frac{P_j^s \cdot 2.302585}{(C+T-273.15)^2} \cdot B$$

RIEDEL :

$$\frac{dP_j^s}{dT} = P_j^s \left( -\frac{P_2}{(P+T)^3} + \frac{P_1}{T+P} + \frac{P_2}{T} + \frac{P_4}{T} \right)$$

PITZER :

$$\frac{dP_j^s}{dT} = P_j^s \left( 2.30285 \left( \frac{1.0368}{T} - \frac{2.908}{T^2} + \frac{14.318}{T^3} \right) + W \left( \frac{1.1193}{T} - \frac{0.5048}{T^2} + \frac{2.008}{T^3} \right) \right)$$

### 1.10 APPLICATION DU MODELE (3):

#### 1.10.1 TRAITEMENT DE L'INFORMATION EXPERIMENTALE (3):

Le traitement de l'information expérimentale fait appel systématiquement à la méthode des moindres carrés. La méthode de traitement utilisée consiste à trouver le jeu de paramètres du modèle qui rend minimale la somme des carrés des écarts entre valeurs mesurées et valeurs calculées.

La formule a la forme suivante:

$$Q = \sum_p \pi_p \sum_j f_j (Y_j^c - Y_j^{ex})^2 \quad (A-56)$$

avec :

$$f_j = \frac{1}{(Y_j^{ex})^2}$$

où :

$f_j$  : est le coefficient de pondération individuel  
 $\pi_p$  : est le coefficient de pondération caractéristique de la variable Y et qui tient compte de la nature Y et de son unité.

J est le nombre d'expérience de même type pour laquelle la variable Y a été mesurée.

La formule précédente sera appliquée soit aux données des mélanges binaires soit à celle des équilibres liquide-liquide ternaires.

Puisque Q est une fonction non linéaire des paramètres  $C_i$  par l'intermédiaire des variables calculées  $Y_i^c$ . Les valeurs des paramètres qui donnent à Q sa valeur minimale satisfont le système d'équations:

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial C_i} \right)_{C_{j \neq i}} = 0 \quad i=1, \dots, p$$

La minimalisation ne se fait généralement pas sur tous ses paramètres du modèle NRTL ; cette minimalisation s'effectue selon la nature, la qualité et la quantité des données, le nombre des paramètres à fixer à rechercher.

#### 110.2 DEVIATION QUADRATIQUE ABSOLUE (3,14):

Cette déviation mesure les écarts entre les valeurs calculées  $Y_i^c$  et expérimentales  $Y_i^{ex}$  de chacune des grandeurs mesurées selon les données utilisées pour la détermination des six paramètres par la méthode des moindres carrés. Cette déviation a la forme suivante.

où  $N_i$  est le nombre de points expérimentaux

$$\sigma_A = \left( \frac{\sum (Y_i^c - Y_i^{ex})^2}{N_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A-57)$$

#### 110.3 DEVIATION QUADRATIQUE RELATIF (14):

Elle a la forme que la précédente :

$$\sigma_r = \left( \frac{\sum \left( 1 - \frac{Y_i^c}{Y_i^{ex}} \right)^2}{N_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A-58)$$

à l'aide de ces deux formules, on peut indiquer la précision de la prédiction.

#### 111 EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE (1,3):

Considérons une solution binaire (A-B) que l'on doit séparer par extraction liquide-liquide, cette séparation nécessite l'introduction d'un tiers corps C appelé solvant qui extrait préférentiellement l'un des deux constituants de la solution considérée A par exemple.

après contact et séparation, on obtient deux phases:

- L'extrait phase riche en solvant, enrichie en soluté transféré.
- Raffinat solution de départ épuisée en soluté.

### 1.11.1 REPRESENTATION D'UN MELANGE TERNAIRE (1):

Un système ternaire peut être totalement décrit à l'aide d'un diagramme tridimensionnel (triangulaire). le triangle considéré peut être quelconque. Si les trois constituants jouent des rôles symétriques, on lui préférera, un triangle équilatéral ou bien en privilégiant certains constituants, on adoptera un triangle rectangle présentant l'avantage de projection orthogonale. Chaque point du triangle représente un mélange ternaire de compositions données. Chaque sommet A, B, C est représentatif d'un des trois corps purs considérés. Chaque côté représente le mélange binaire des deux corps indiqués au sommet. la figure ( ) montre le diagramme d'équilibre liquide-liquide (diagramme triangulaire). A l'intérieur de la courbe, c'est la zone de démixion.

### 1.11.2 DIAGRAMME DE DISTRIBUTION (1):

Il permet de suivre les évolutions des teneurs en un constituant particulier dans les deux phases liquides en équilibre.

On porte en abscisse la teneur en A par exemple, dans les phases riches en B soit  $\left(\frac{A}{A+B+C}\right)_L$  et en ordonnée la teneur dans les phases riches en C soit  $\left(\frac{A}{A+B+C}\right)_K$

Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit par la position des droites de conjugaison sur le diagramme triangulaire.

La figure (2) montre le diagramme de distribution de l'équilibre liquide-liquide.

où :

A, B, C sont les masses des corps A, B, C

A: masse (ou débit massique) du corps A dans le mélange. La même chose pour B, C

### 1.11.3. CONDITION DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

D'après le critère d'équilibre de GIBBS

ou : est l'enthalpie libre du système

Dans le cas des équilibres liquide-liquide, en nous rapportant à l'état de référence, le critère s'écrit en terme d'activité :

$$a_i^1 = a_i^2 \quad (1-59)$$

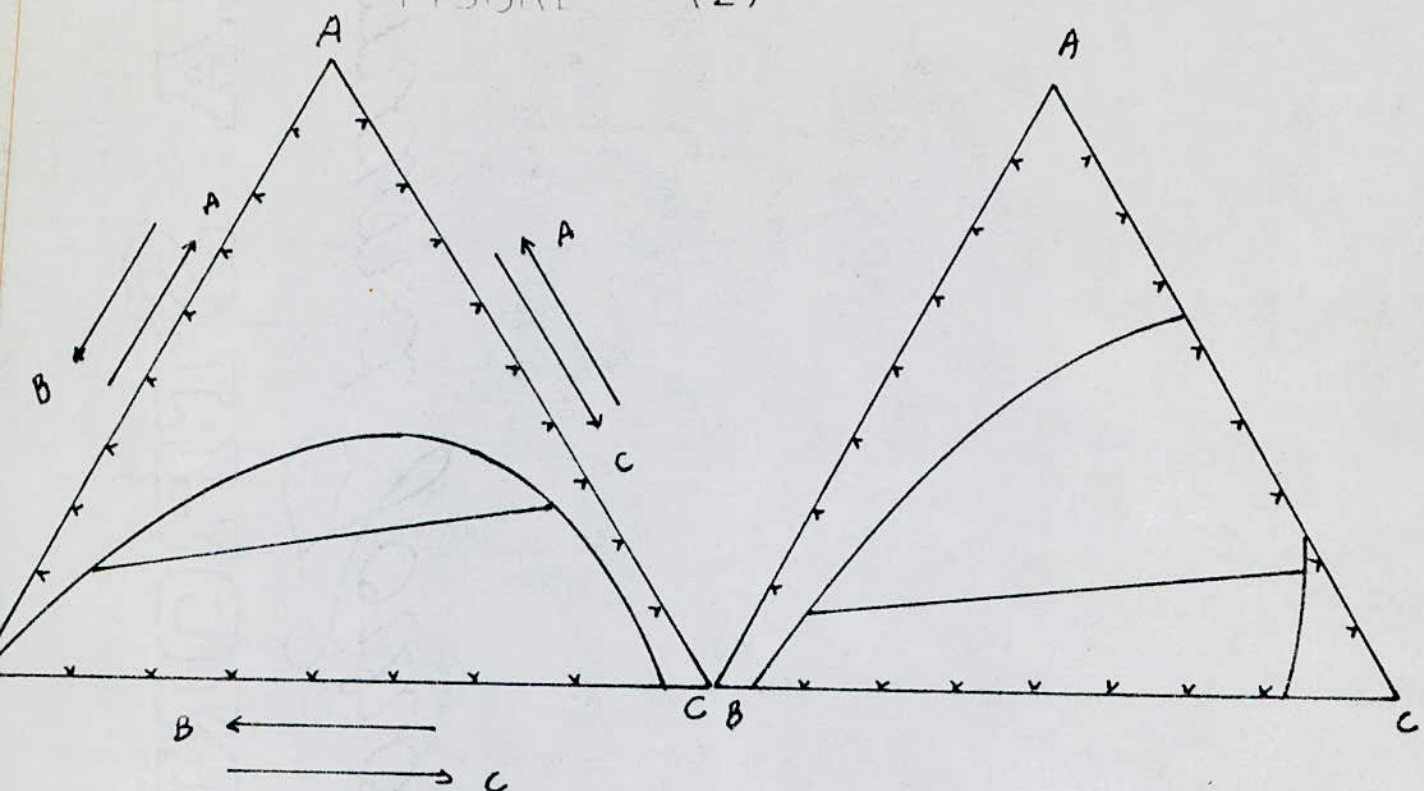
ou :  $a_i^1$  : activité du constituant (i) dans la phase 1

$a_i^2$  : activité du constituant (i) dans la phase 2

Or  $a_i = \gamma_i x_i$  avec  $\gamma_i$  coefficient d'activité du constituant (i) et  $x_i$  fraction molaire du constituant (i)

Donc la condition d'équilibre liquide-liquide pour un constituant (i) :

$$\gamma_i^1 x_i^1 = \gamma_i^2 x_i^2$$



ISOTHERME FERME

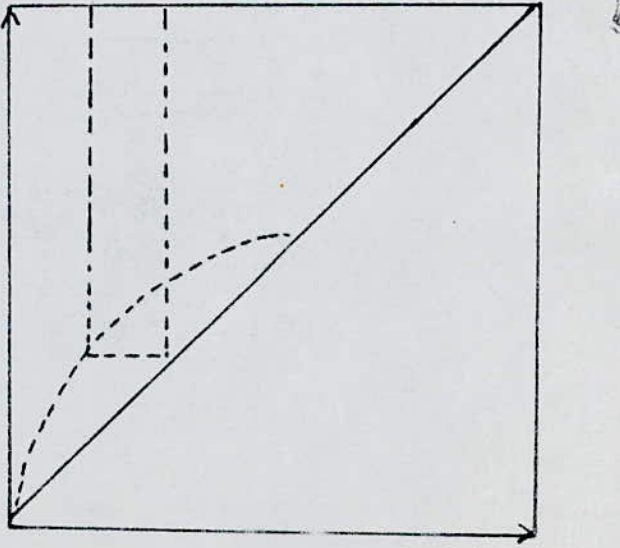
(A)

ISOTHERME OUVERTE

(B)

$$\left( \frac{A}{A+B+C} \right)_K$$

PROGRAMME DE DISTRIBUTION



(C)

$$\left( \frac{A}{A+B+C} \right)_L$$

#####  
#  
# ALGORITHMES #  
#  
#####

2.1 ALGORITHME (cas liquide-vapeur)

2.1.1 ALGORITHME UTILISÉ (PRINCIPE DE REGULA FALSI) (9):

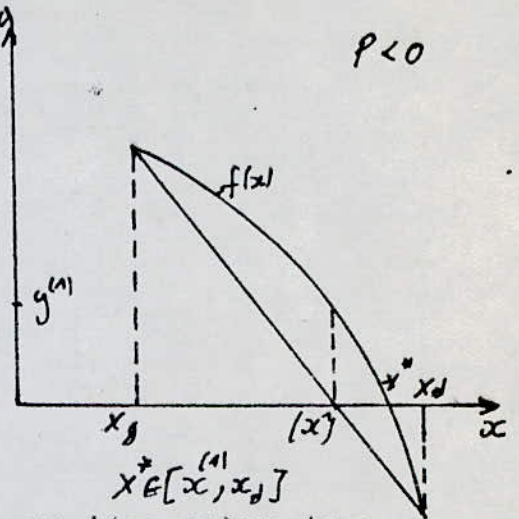
les bornes  $X_d$  et  $X_g$  étant donnée,  
calcul de  $y_d = f(X_d)$ ,  $y_g = f(X_g)$

- (1) 
$$X = \frac{(k) X_d y_d - X_g y_g}{y_d - y_g}$$
- (2) 
$$y = f(X) \quad (k)$$
- (3) Si  $P > 0$  
$$X_d = X \quad (k+1)$$
  

$$y_d = y \quad (k+1)$$
  
 Si  $P < 0$  
$$X_g = X \quad (k+1)$$
  

$$y_g = y \quad (k+1)$$
- (4) On arrête si  $|X_d - X_g| < \epsilon_1$   

$$\frac{|X_d - X_g|}{X_d} < \epsilon_2$$



avec  $K = 1, 2, \dots, k_{max}$

L'avantage de cette méthode est que l'on opère dans un intervalle qui entoure toujours la racine, cet intervalle étant toujours réduit à chaque itération. La convergence est donc assurée.

2.1.2 INTERPRETATION DU PROGRAMME (ELV) (3):

En premier lieu, le problème consiste à stabiliser les fractions molaires  $x_i, y_i$  de la phase liquide et vapeur respectivement.

Pour faciliter la procédure, on utilise un processus itératif convergent pour chacun des cas qui suivent.

Avant tout, on initialise l'opération, tout en considérant le cas idéal dans la phase liquide ( $\gamma_i = 1$ ), c'est-à-dire on donne des valeurs de  $K_i$ , et en connaissant le nombre de moles vaporisées  $U$  et le nombre de moles dans la charge; on peut calculer la fraction  $x_i$  à l'aide de la formule suivante:

$$x_i = \frac{F}{U K_i + L} \quad (2-1)$$

À partir de  $y_i = K_i x_i$  on tire  $y_i$  si la valeur de  $K_i$  est connue

Donc les grandeurs  $(x_i, y_i)$  sont connues.

Avant de finir l'itération, on utilise les  $x_i, y_i$  calculées pour le calcul de nouveaux les  $K_i$  à

l'aide d'une autre relation qui tient compte du coefficient d'activité ( $\gamma_i$ )

$$K_i = \left( \frac{P_i^s}{P} \right) \phi_i^{+s} \exp \left( \frac{V_i^L (P - P_i^s)}{R T} \right) \gamma_i \quad (2-2)$$

$(P, T, x_i, y_i)$        $\downarrow$        $\uparrow$

Pour ces valeurs de  $K_i$  calculées en déduit les  $x_i, y_i$  à nouveaux pour le cas idéal réel. tout ce processus itératif est illustré dans un sous programme SXMSY, qui ramène le problème à la résolution de l'équation :

$$W = \sum x_i - \sum y_i = 0$$

plusieurs cas se présentent d'où le tableau T :

cas	variable indépendante	grandeur
	fixée	calculé
1	$F_i, P, T$	$U, \alpha_i, y_i$
2	$F_i, P, H$	$T, U, \alpha_i, y_i$
3	$F_i, P, U$	$T, \alpha_i, y_i$
4	$F_i, T, U$	$P, \alpha_i, y_i$

Nous allons utiliser à titre d'application le cas N°3 qui est intéressant.

Les autres cas sont illustrés page 25.)

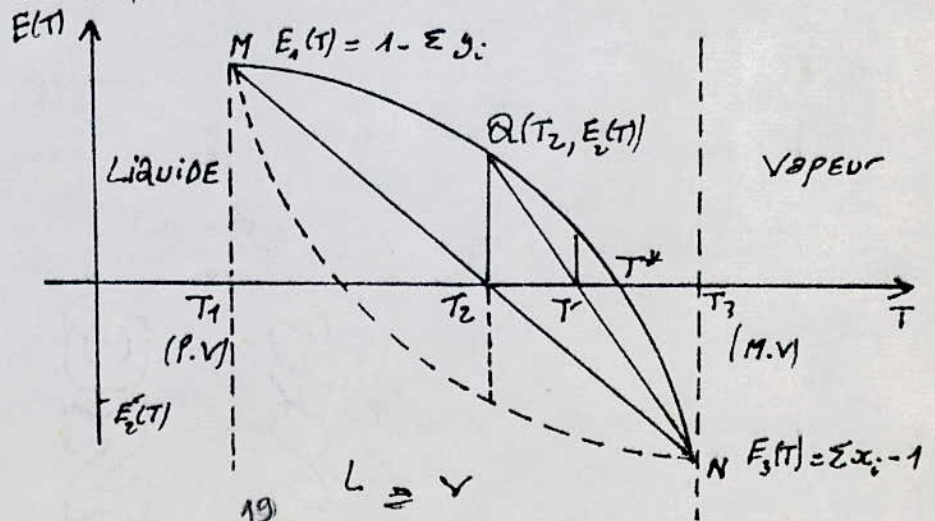
- EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR A QUANTITE VAPORISEES DONNEES

On considère que la pression, le nombre de moles vaporisées sont constants la grandeur à calculer est la température telle que l'équation :

$$E(T) = \sum_i x_i - \sum_i y_i = 0 \quad \text{soit vérifiée} \quad (2-3)$$

avant tout, on calcule les bornes de l'intervalle de température où l'équilibre à P donnée peut avoir lieu.

Pour tenir compte de l'azéotropie, on prend comme borne haute, la température de rosée du constituant du mélange le moins volatil majorée de 50 °c, pour le constituant le plus volatil la température d'ébullition est minorée de 50 °C.





$$T_1 = T_{1c} - 50^\circ\text{C}$$

$$T_3 = T_{3c} + 50^\circ\text{C}$$

à partir de deux points M, N de coordonnées M (T<sub>1</sub>, E(T))  
N (T<sub>3</sub>, E(T)), c'est-à-dire la fonction change de signe

$$E(T) \cdot E(T) < 0$$

a) - séquence point d'ébullition sous la pression P  
calculée de la fonction  $E(T) = 1 - \sum y_i$

La température T<sub>2</sub> est obtenue par interpolation  
linéaire. Le calcul de E(T) = 1 - ∑ y<sub>i</sub> de trouver dans le  
sous programme (CALCUL) d'où le point Q (T<sub>2</sub>, E(T)).  
par interpolation parabolique en reliant M, Q, N  
qui signifie à calculer les coefficients A, B, C de  
l'équation :

$$A T^2 + B T + C = 0 \quad (2-4)$$

$$\frac{T_2 - T_1}{0 - E(T)} = \frac{T_3 - T_1}{E(T) - E(T)}$$

$$B = \frac{E(T) - E(T)}{E(T) - E(T)} \cdot \frac{(T_3 - T_1)(E(T) - E(T))}{\frac{T_3^2 - T_1^2}{T_2^2 - T_1^2}} \cdot \frac{T_2 + T_1}{(T_3 - T_1)(T_2 - T_3)}$$

$$A = (E(T) - B(T_2 - T_1)) - \left( \frac{T_1}{T_2^2 - T_1^2} \right)$$

$$C = 2(E(T) - AT_1 - BT_1) \quad * \quad \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

La solution de la parabole :  $T = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$

Puis on calcule E(T) ou T se trouve entre T<sub>2</sub> et  
T<sub>3</sub>, tout ce raisonnement correspond à une seule  
itération. Comme nous le constatons la fonction E(T)  
va diminuer et s'annuler en un point où T = T\*  
(l'intersection de E(T) avec l'axe des températures  
correspond à la convergence du processus).

b) - séquence point de rosée sous la pression P calculée  
de fonction  $E(T) = \sum x_i - 1$

La même procédure qu'avant, sauf que E(T) est  
négative,  $\sum x_i < 1$ .

et finalement à l'équilibre liquide-vapeur à  
quantité vaporisée est V

$E(T) = \sum x_i - \sum y_i$  qui correspond à la somme  
des deux verticales dans la procédure géométrique

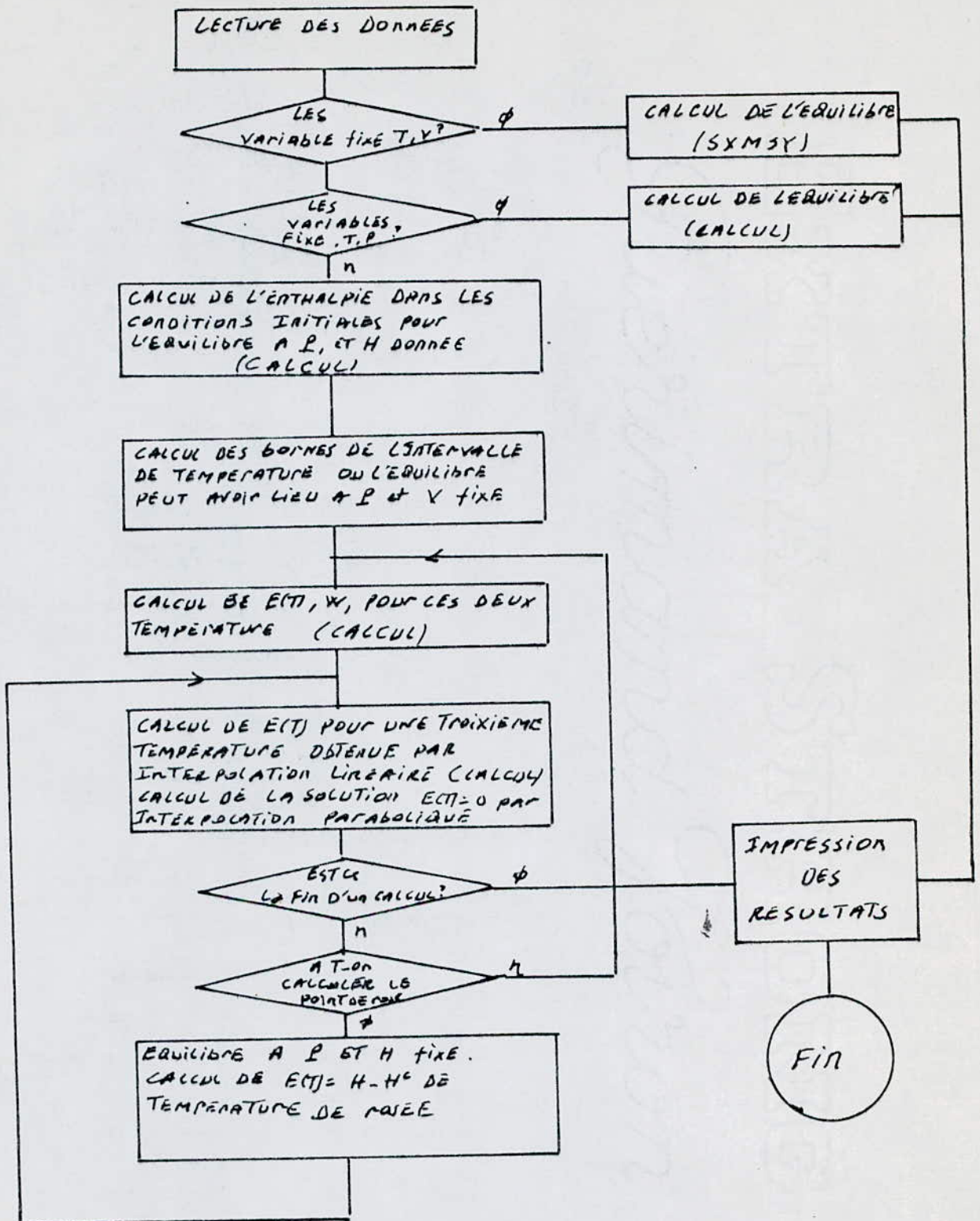
$$E(T) = 1 - \sum y_i$$

$$E(T) = \sum x_i - 1$$

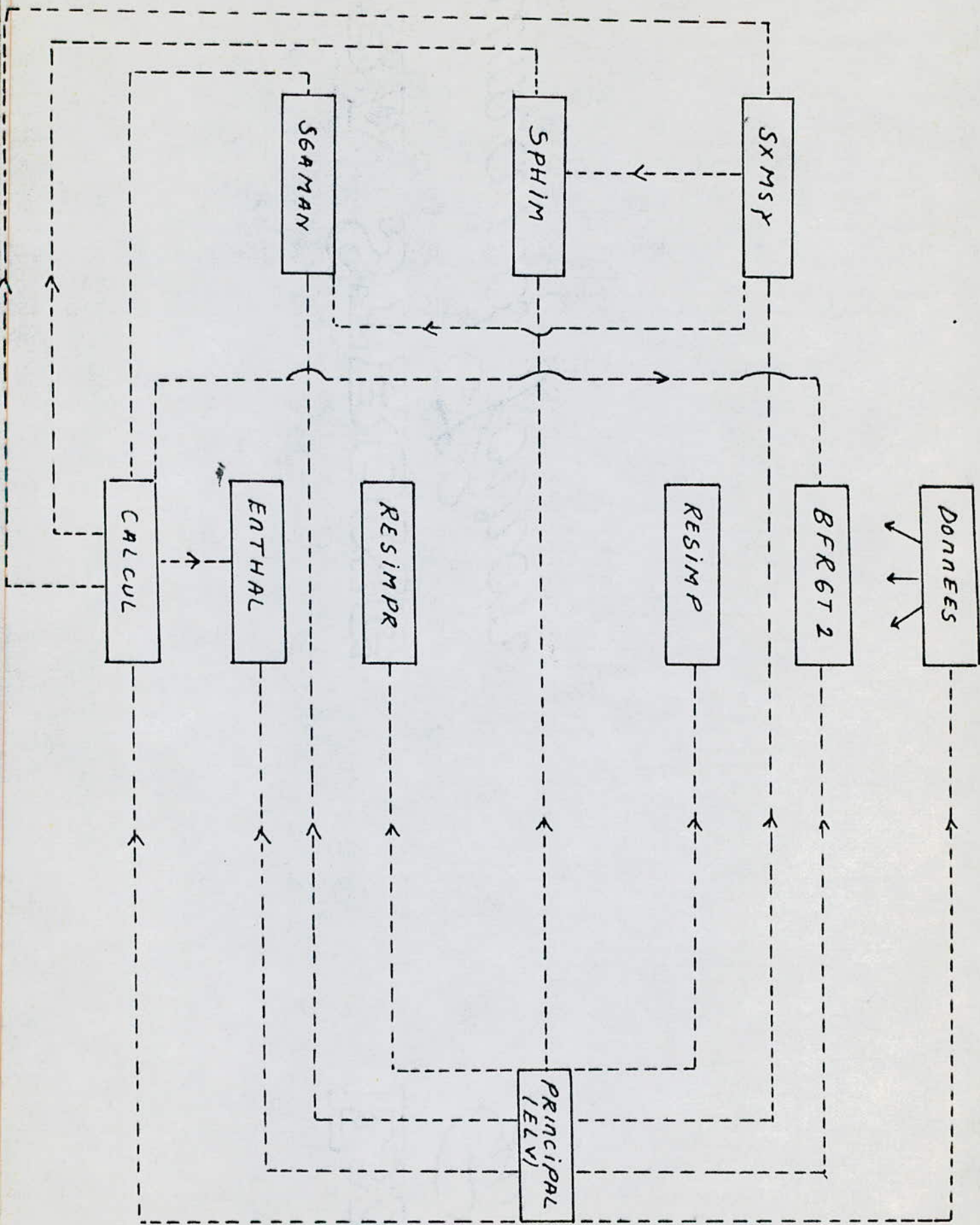
$$D(E(T)) + D(E(T)) = 0$$

Cette droite verticale est résolue dans le sous  
programme SXMSY en détail. Pou

### 2.1.3 EXPLICATIONS DES DIFFERENTS SOUS PROGRAMMES :



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME  
ELV



ARTICULATION ENTRE PROGRAMME PRINCIPAL  
ET  
Sous PROGRAMME

\* SUBROUTINE BFRGT2

---

Il calcule les propriétés des corps purs et des mélanges

- les deuxièmes coefficients du VIRIEL et leurs dérivées.

- les tensions de vapeurs définie:

par la relation d'ANTOINE

" " DE PITZER

" " DE RIEDEL

et leurs dérivée par rapport à la température pour chaque constituant

- le coefficient de fugacité en phase gazeuse sous la pression de saturation .

- le volume molaire liquide.

- la fugacité de référence sous pression nulle

- la correction de POYINTING.

- les coefficients NRTL et leur dérivée par rapport à la température.

\* SUBROUTINE CALCUL :

---

Il calcule :

- l'équilibre liquide-vapeur à quantité vaporisée donnée E(T) à T et P

- l'équilibre liquide-vapeur à enthalpie donnée

- l'équilibre liquide-vapeur à la quantité vaporisée.

\* SUBROUTINE SYMSY :

---

Il calcule la valeur de  $S = \sum_i^n \alpha_i - \sum_i^n \gamma_i$  à P, T, U

\* SUBROUTINE RESIMP:

---

C'est un sous programme d'impression des résultats du calcul le point d'ébullition .

\* SUBROUTINE DONNEES :

---

Ce sous programme nous donne:

- Les propriétés physiques des corps purs pour le calcul du 2<sup>ème</sup> coefficient de VIRIEL.

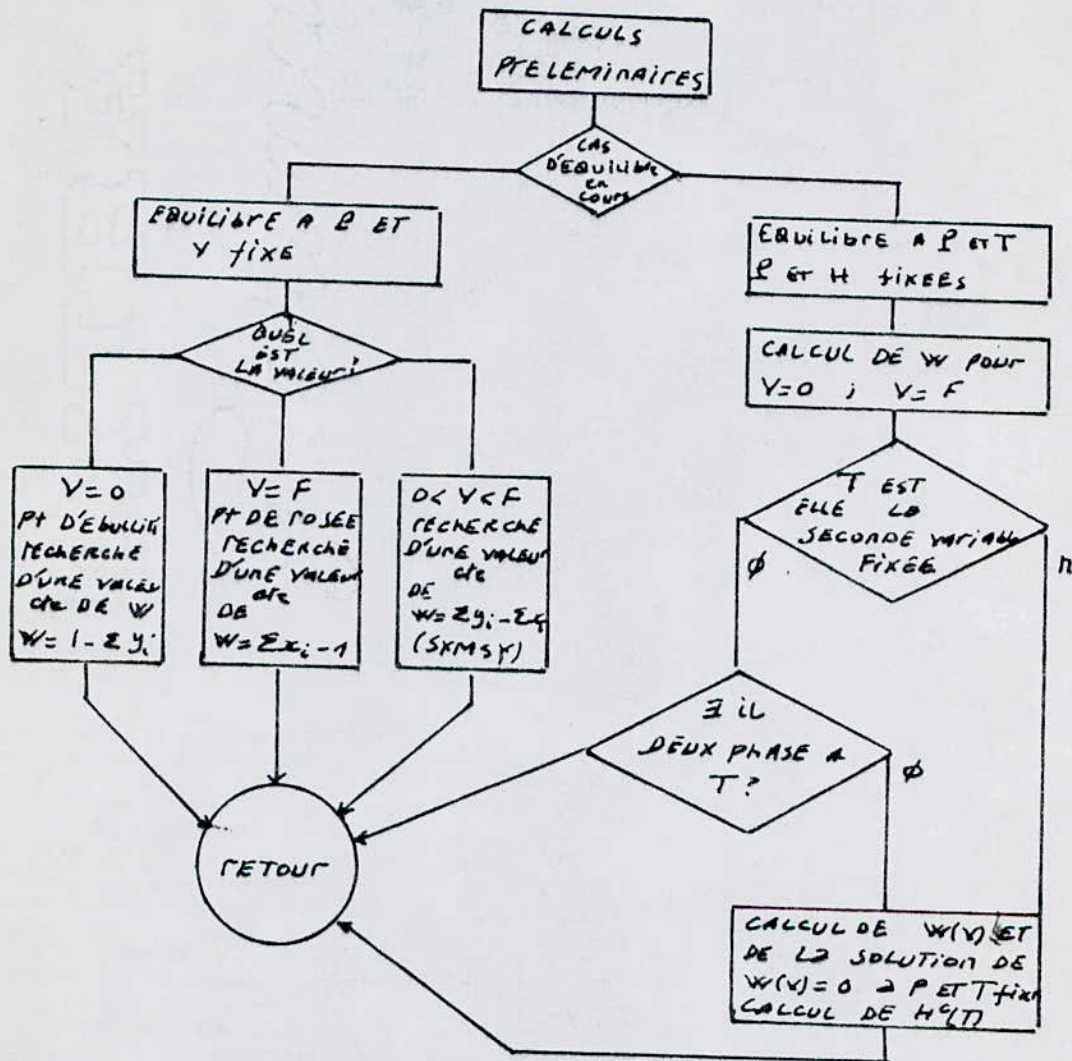
- les coefficients de l'équation de tensions de vapeur.

- les coefficients des Cp (RIHANI).

les coefficients de l'équation NRTL

et il calcule aussi:

- les constantes de l'équation donnant le volume molaire à la température T.



ORGANIGRAMME DU SOUS PROGRAMME  
CALCUL

## ILLUSTRATION DES AUTRES CAS

Dans cette partie nous énonçons le cas N°4 où l'équilibre est à température T et à nombre total de moles vaporisées V, point d'ébullition (V=0) et point de rosée (V=F). Ce qui signifie que nous avons à résoudre l'équation:

$$W(P) = \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (2-5)$$

La procédure est la même à condition de multiplier la

pression P après chaque passage dans le sous programme SXMSY par l'expression :

$$\frac{\sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \quad (2-6)$$

### - CAS N°1 (voir figure 3A,B,C)

L'équilibre à pression P à température T, signifie la vérification de l'existence de deux phases et trouver la solution de l'équation :

$$W(V) = \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (2-7)$$

### - CAS N°2 (voir figure 3D)

L'équilibre liquide-vapeur à la température P et l'enthalpie H données. Le problème consiste donc à résoudre l'équation :

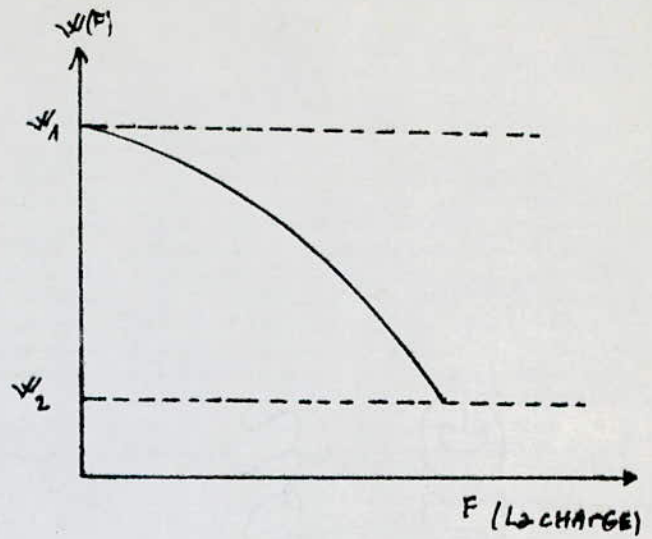
$$E(T) = H - H^T = 0 \quad (2-8)$$

Le processus est bien détaillé dans le sous programme CALCUL.

### REMARQUE:

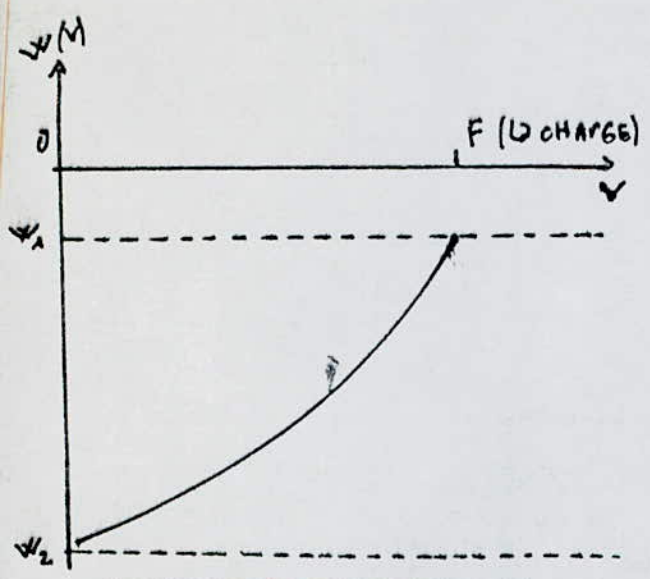
Pour la résolution de toutes ces différentes équations précédentes ; consulter la partie théorique ou la solution est décrite d'une façon détaillée, mais en remplaçant la température par le nombre de moles vaporisées et E(T) par H(T).

FIG (B)



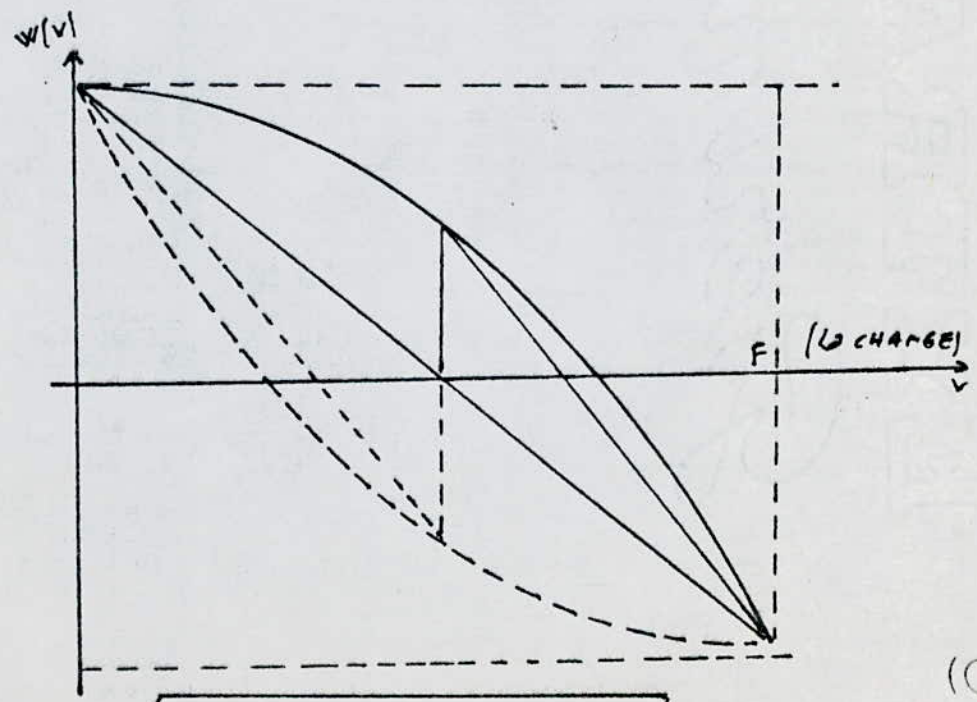
MELANGE ENTIEREMENT LIQUIDE

(A)



MELANGE ENTIEREMENT VAPEUR

(B)



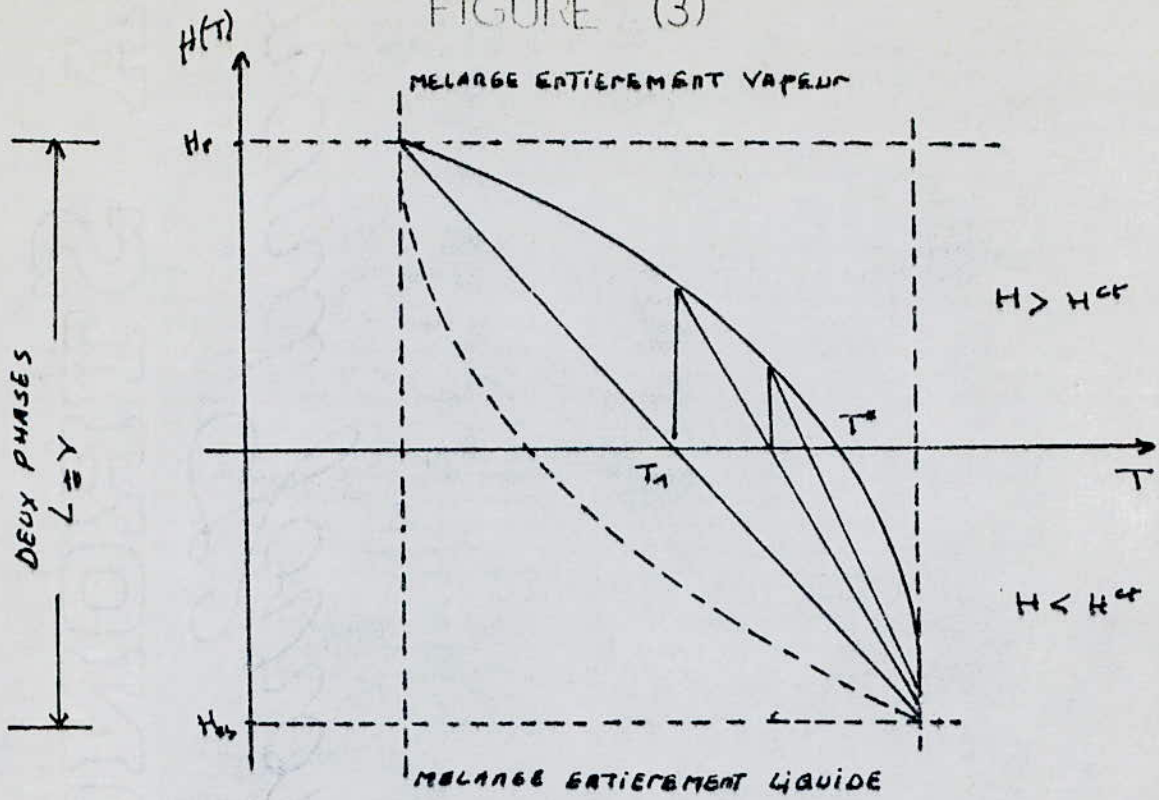
$w(v) = 1 - \sum y_i$

$w(v) = \sum x_i - 1$

LENTILLE D'EQUILIBRE  $L > V$

(C)

FIGURE (3)



EQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR @  $T$ ,  $H$  DONNEE

(D)



## 2.2. CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE LIQUIDE

### 2.2.1 ALGORITHMES

Partant de la condition d'équilibre citée au chapitre (1)

Nous définissons l'écart  $E$  à l'équilibre thermodynamique :  $E = \gamma_i x_i - \gamma_i^* x_i^*$   
 or  $\gamma_i x_i$  est une fonction non linéaire des paramètres NRTL aussi nous associons à la grandeur  $\gamma_i x_i$ , la grandeur  $\ln \gamma_i x_i$  et à l'écart  $E$  nous associons la grandeur équivalente  $F$ . Nous pouvons écrire ce qui suit :

L'écart à l'équilibre thermodynamique  $F$  :

$$F_{ij}^c = \ln(\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)}) - \ln(\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)}) \quad (2-9)$$

où  $j$  est le point expérimental considéré finalement :

$$S = \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (F_{ij}^c - F_{ij}^{ex})^2 \quad (2-10)$$

avec :

$F = 0$  (les phases sont en équilibres)

pour la résolution de la fonction  $S$  à minimiser nous allons faire un changement de variable où :

$$\begin{aligned} a_i^{(1)} &= a_i^{(2)} \\ \ln a_i^{(1)} &= \ln a_i^{(2)} \end{aligned}$$

on pose :

$$\phi_i^{(1)} = \phi_i^{(2)} \quad \text{où } \phi_i^{(j)} = \ln a_i^{(j)}$$

donc à utiliser

$$Q' = \sum_i (\phi_i^{(1)} - \phi_i^{(2)})^2 \quad (I) \quad (2-11)$$

On applique la relation

$$\left( \frac{\partial Q'}{\partial C_i} \right)_{C_j=C} = 0$$

où  $C_i$  est l'un des paramètres,  $Q'$  est non linéaire. On fait un développement limité au degré des fonctions des  $\Delta x_k = x_k - x_k^0$  en

$$\phi_i^{(1)}(x_j) = \phi_i^{(1)}(x_j^0) + \sum_k \Delta x_k \left( \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} \right) \quad (II) \quad (2-12)$$

On transpose la relation (II) dans (I) :

$$Q' = \sum_i \left[ \phi_i^{(1)}(x_i^0) + \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} - \phi_i^{(2)}(x_j^0) - \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \right]^2$$

en dérivant  $Q$  par rapport à  $x_k$  :

$$\frac{\partial Q}{\partial x_k} = 2 \sum_i \left[ \phi_i^{(1)}(x_j^0) + \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} - \phi_i^{(2)}(x_j^0) - \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \right] \left( \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} - \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \right)$$

$$\sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} = \sum_k \Delta x_k \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \quad (\text{à l'équilibre})$$

$$\sum_i \phi_i^{(1)}(x_j^0) - \sum_i \phi_i^{(2)}(x_j^0) + \sum_i \sum_k \Delta x_k \left( \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} - \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \right) = 0$$

$$\text{D'où : } \sum_k \Delta x_k \left( \frac{\partial \phi_i^{(1)}}{\partial x_k} - \frac{\partial \phi_i^{(2)}}{\partial x_k} \right) = \phi_i^{(1)}(x_j^0) - \phi_i^{(2)}(x_j^0)$$

$$\sum_i A_{ik} \Delta x_k = B_k \quad (2-13)$$

donc la résolution de se ramène à la résolution du système  $\sum_i A_{ik} \Delta x_k = B_k$ , où  $B_k$ ,  $A_{ik}$ ,  $\Delta x_k$  sont calculés par inversion de matrice.

Pour le programme FLLTX, le calcul des paramètres est basé sur la minimalisation de la fonction Q, somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et expérimentales des concentrations liées.

On choisit comme variables indépendantes, la température et la fraction molaire du soluté dans l'une des phases en équilibre.

L'équilibre thermodynamique entre les deux phases s'expriment par:

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

$$\gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} = \gamma_i^{(2)} x_i^{(2)} \quad (I)$$

En ajoutant les deux équations reliant les fractions molaires:

$$\frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} + \frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} + \frac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}} = 1 \quad (II)$$

$$\frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} + \frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} + \frac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}} = 1 \quad (III)$$

Donc la fonction Q à minimaliser est:

$$Q = \sum_{j=1}^n \left\{ \rho_1 \left[ \frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}} - \frac{x_1^{(1)E}}{x_1^{(1)c}} \right]^2 + \rho_2 \left[ \frac{x_2^{(1)c}}{x_2^{(1)E}} - \frac{x_2^{(1)E}}{x_2^{(1)c}} \right]^2 + \rho_3 \left[ \frac{x_3^{(1)c}}{x_3^{(1)E}} - \frac{x_3^{(1)E}}{x_3^{(1)c}} \right]^2 \right\} \quad (2-14)$$

où:

$\rho_1, \rho_2, \rho_3$ , sont les coefficients de pondérations

la résolution de l'équation (I) est la même que l'équation RSNRTL

Pour la résolution de (II) et (III), la même procédure qu'avant

$$B_k = \sum_i A_{ik} \Delta C_i$$

$$A_{ik} = \sum_j \left[ \rho_1 \left( \frac{\partial}{\partial C_i} \left[ \frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}} \right] \right) \left( \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_1^{(1)E}}{x_1^{(1)c}} \right] \right) + \rho_2 \left( \frac{\partial}{\partial C_i} \left[ \frac{x_2^{(1)c}}{x_2^{(1)E}} \right] \right) \left( \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_2^{(1)E}}{x_2^{(1)c}} \right] \right) + \rho_3 \left( \frac{\partial}{\partial C_i} \left[ \frac{x_3^{(1)c}}{x_3^{(1)E}} \right] \right) \left( \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_3^{(1)E}}{x_3^{(1)c}} \right] \right) \right]$$

$$B_k = - \sum_c \left[ \rho_1 \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}} \right] \left\{ \frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}} - \frac{x_1^{(1)E}}{x_1^{(1)c}} \right\} + \rho_2 \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_2^{(1)c}}{x_2^{(1)E}} \right] \left\{ \frac{x_2^{(1)c}}{x_2^{(1)E}} - \frac{x_2^{(1)E}}{x_2^{(1)c}} \right\} + \rho_3 \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \frac{x_3^{(1)c}}{x_3^{(1)E}} \right] \left\{ \frac{x_3^{(1)c}}{x_3^{(1)E}} - \frac{x_3^{(1)E}}{x_3^{(1)c}} \right\} \right]$$

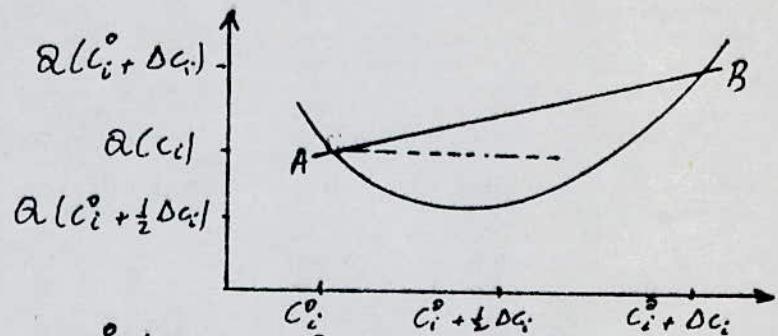
où  $x_1, x_2, x_3$ , égales respectivement aux variables  $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}$ , et  $\frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}}$  est une donnée.  $\frac{x_1^{(1)c}}{x_1^{(1)E}}, \frac{x_2^{(1)c}}{x_2^{(1)E}}$ , sont reliés aux variables  $x_1, x_2, x_3$ .

## 2.2.2 ETUDE DE LA CONVERGENCE (3):

Pour obtenir une convergence sûre, on utilise la méthode de sous relaxation. Cette méthode consiste à multiplier les incréments  $\Delta C_i$  par un nombre inférieur à l'unité. Ainsi les valeurs nouvelles de C pour initier une nouvelle itération, seront de la forme  $C_i^? = C_i^? + \lambda \Delta C_i$ .

22.21 SOUS RELAXATION MATHÉMATIQUE (3):

Elle consiste à vérifier le sens de variation de  $Q$  à chaque itération.



Si  $Q(C_i + \lambda \Delta C_i) > Q(C_i)$ , on répète la réduction des incréments en les multipliant à nouveaux par  $\lambda$ , jusqu'à ce que  $Q(C_i + \lambda \Delta C_i) < Q(C_i)$ . Le facteur  $\lambda$  optimisera la convergence du processus itératif.

$$\lambda = 1/(1 - \text{tg} \alpha)$$

22.22 SOUS RELAXATION PHYSIQUE (3):

Cette sous relaxation sert à maintenir les fractions molaires entre zéro et l'unité, et limiter le domaine de variation des paramètres pour éviter les solutions sans signification physique.

Si  $(C_i + \Delta C_i)$  sort du domaine choisi, on applique la sous relaxation physique jusqu'à ce que les valeurs  $C_i + \lambda \Delta C_i$  soient dans le domaine fixé.

22.23 ARRÊT DES ITERATIONS (3):

On arrête les itérations si l'on se trouve dans un des cas suivants:

- La quantité  $Q$ ,  $S$  varie de moins d'un cinq centièmes entre deux itérations
- Le nombre de sous relaxations, c.à.d l'exposant  $(n)$  dans la valeur des nouveaux paramètres  $C_i + \lambda \Delta C_i$  est trop grand.
- Le nombre d'itérations dépasse une limite fixée à l'avance.

2.2.3 DESCRIPTION DES PROGRAMME UTILISES POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE (3):  
Deux programmes sont proposés; ils diffèrent par la somme de carrés qui est minimalisée pour obtenir des valeurs des paramètres. On applique la méthode des moindres carrés dans l'un, R9NRTL, aux différences d'activité calculées pour chaque constituant à partir des valeurs des paramètres et de la composition mesurée des phases en équilibre, dans l'autre, FLLTX, aux écarts entre valeurs calculées et mesurées des fractions molaires.

2.2.3.1 DESCRIPTION DU PROGRAMME R9NRTL (QUI CALCULE LES LIGNES D'EQUILIBRES ET LES PARAMETRES NRTL)

L'organigramme nous montre la démarche du programme, il est caractérisé par la lecture des données avant tout, il calcule la fonction S à minimaliser et il teste la valeur trouvée; si la valeur a diminué, il teste sa variation sinon la sous relaxation mathématique intervient, jusqu'à l'arrêt des itérations.

Lorsque la variation de S n'est pas faible, il calcule A B (CADER) et les accroissements à donner aux paramètres (REAR), sinon il calcule les lignes d'équilibres puis il imprime les résultats (LIGEQ).

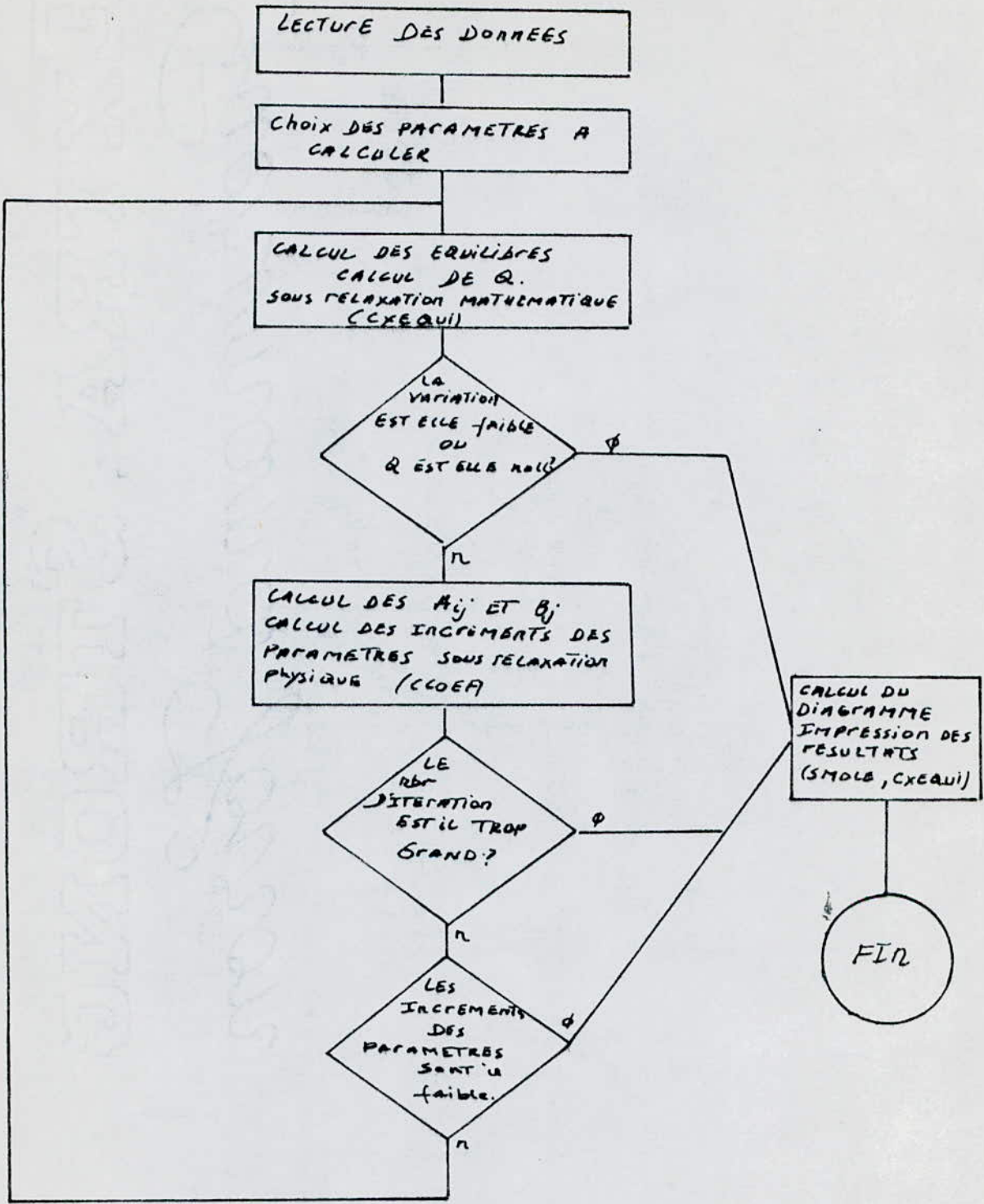
Si les nouvelles valeurs des paramètres ont été déterminées et sont acceptables, il teste leur accroissements; si ils sont faibles, il calcule les lignes d'équilibre et imprime les résultats (LIGEQ) sinon la sous relaxation physique intervient.

Si les accroissements ne sont plus faibles, le nombre d'itérations sera trop grand donc on a l'arrêt, puis il calcule les lignes d'équilibre et imprime les résultats.

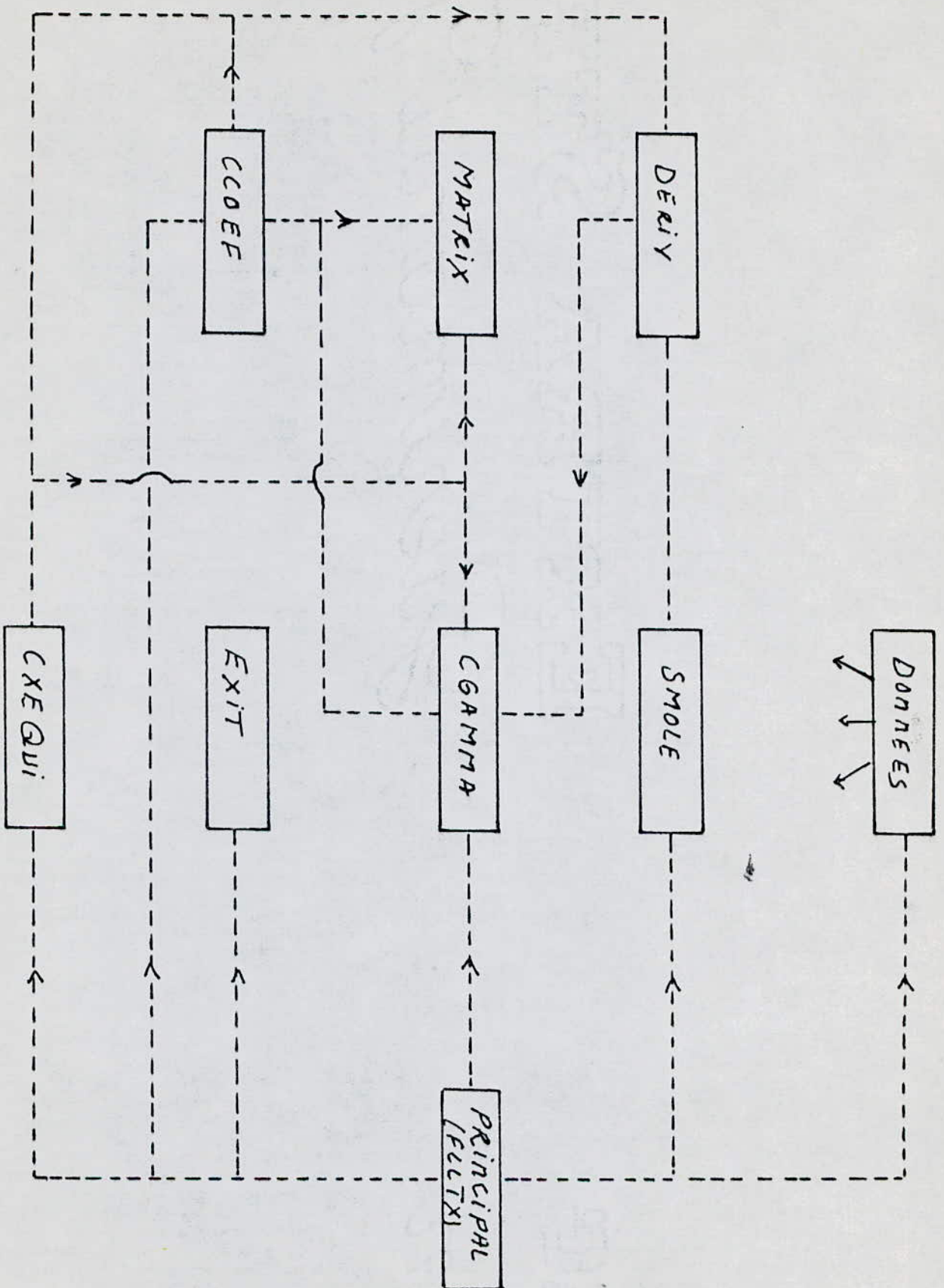
2.2.3.2 DESCRIPTION DU PROGRAMME FLLTX (QUI CALCULE LE DIAGRAMME ET LES PARAMETRES NRTL)

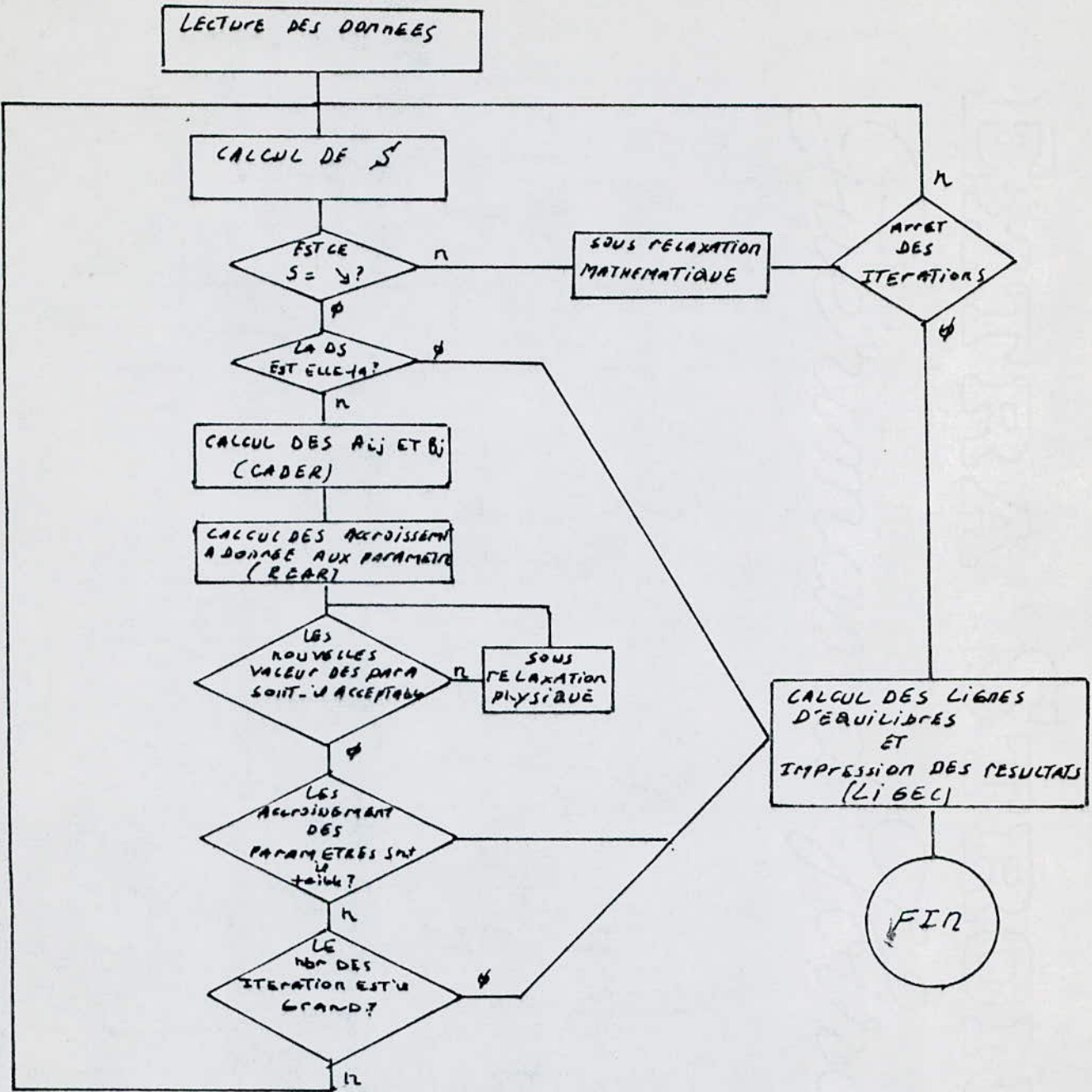
Après la lecture des données, il choisit les paramètres à calculer et il calcule les équilibres dans le sous programme (CXEQUI) et Q en appelant ses sous programmes pour le calcul des coefficients d'activité (CGAMMA) de leur dérivées (DERIV) et inversion de matrice (MATRIX) pour résoudre le système linéaire fournissant les accroissements des variables liées.

Lorsque la variation de Q est faible il calcule le diagramme et imprime les résultats (SMOLE, CXEQUI). sinon il calcule les A, B et les incréments des paramètres en testant par la sous relaxation physique (CCOEF). Si le nombre d'itérations est trop grand, il va calculer le diagramme et imprimer les résultats (SMOLE, CXEQUI), sinon il teste les incréments des paramètres, si ces paramètres sont faibles il calcule aussi le diagramme et imprime les résultats (SMOLE, CXEQUI), sinon il reprend l'itération de nouveau.

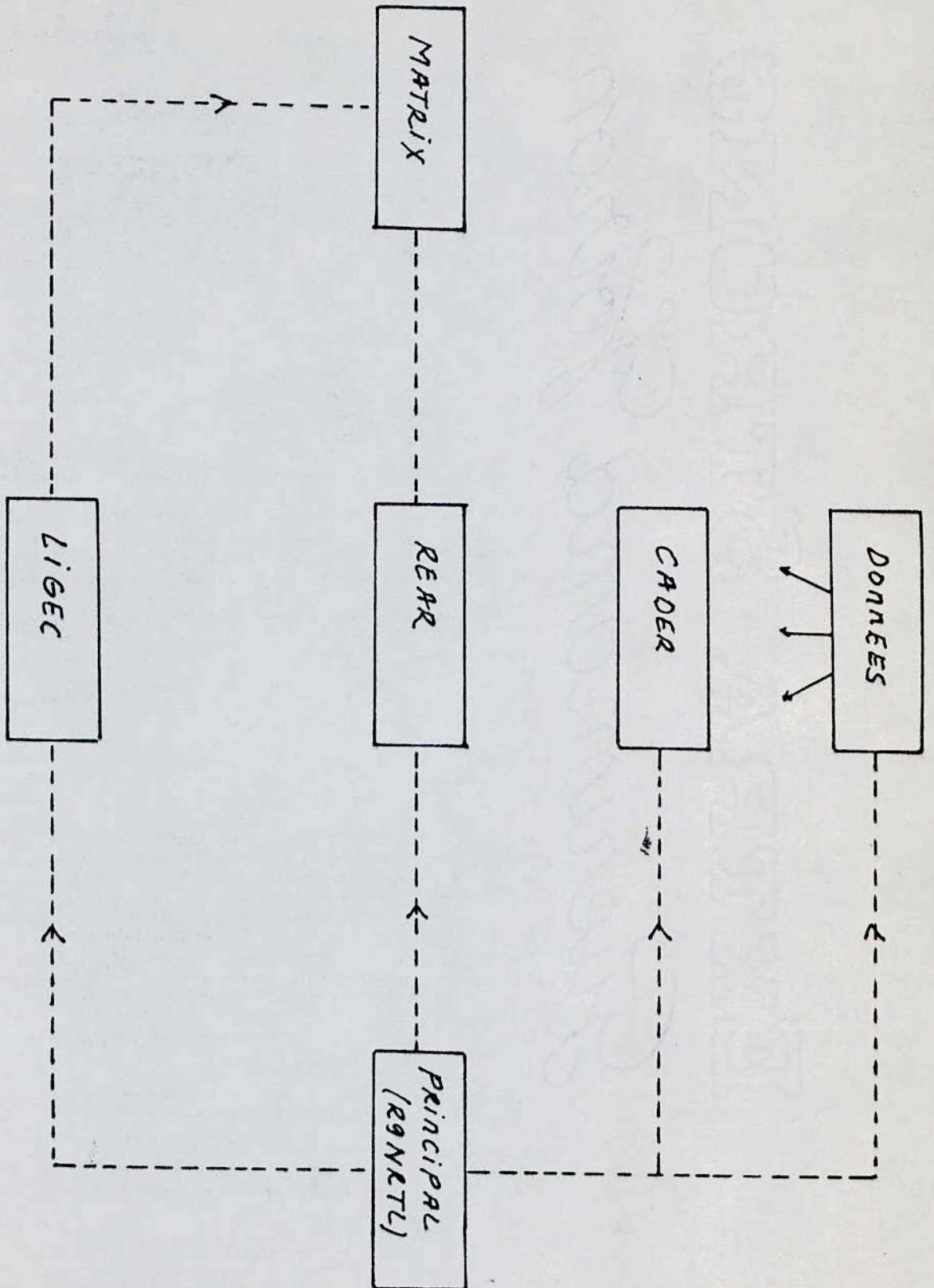


ORGANIGRAMME DU PROGRAMME  
FLTX





ORGANIGRAMME DU PROGRAMME  
PAGE 2





RETRAIT  
Grossmann  
Grossmann  
Grossmann

```
#####  
#                               #  
#   PARTIE REALISATION       #  
#                               #  
#####
```

16

### 3 .PARTIE REALISATION

#### 3.1 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE -VAPEUR

##### 3.1.1 PROGRAMME UTILISE :

Nous donnons ci après le programme (ELV) conçu pour le calcul des équilibres liquide-vapeur, pour des mélanges complexes, ainsi que les données introduites et les résultats obtenus après exécution sur le VAX 220 du centre de calcul.

##### 3.1.2 DONNEE UTILISEE (3):

Nous avons considéré un mélange ternaire ( $n=3$ ) dont les constituants sont les suivants

ACETONE -ETHANOL -EAU

Parmi tout les cas possibles de calcul d'équilibre liquide-vapeur exposés en théorie, nous avons choisie a titre d'exemple d'application deux cas calcul.

1° Cas de la détente isenthalpique (ICOD=0)

2° Cas du calcul de la pression de bulle (ICOD=6)

##### 3.1.3 RESULTATS ET DISCUSSION

REMARQUE: Faut de résultats théorique référentiels nous avons pris a titre de comparaison les résultats obtenus sur le système CDC 6400

-ICOD=0 : Cas de la détente isenthalpique

Grandeurs fixées:

-Pression du système à l'état initial  $P=1$  ATM

-Température du système a l'état initial  $T_0=69$  °C.

-Pression du système après détente isenthalpique  $P=0.95$  ATM

-Nombre de moles vaporisées  $U=0$

RESULTATS :

- Température d'équilibre  $T = 39.44$  °C

- Nombre de moles en phase liquide  $L=7.049$  MOLES

- Nombre de moles vaporisées  $U=2.95$  MOLES

Nous constatons que le nombre de moles dans la phase liquide et vapeur, coïncide avec ceux trouvés sur CDC 6400, mais l'intervalle de la température de bulle et de rosée obtenus à partir de l'intersection de la parabole avec l'axe des températures (voir l'algorithme), le décalage est du valeurs de  $K(I)$  (constante d'équilibre) obtenus.

-ICOD =6 : Calcul de la pression de bulle :

Grandeurs fixées :

-Température  $T=60$  °C

-Fraction molaires en phase liquide pour les trois constituants respectivement 0.25 , 0.50, 0.25 .

Les résultats obtenus pour les grandeurs recherchées (pression de bulle, enthalpie du mélange, ...) diffèrent peu des memes grandeurs trouvées par le système CDC 6400.

#### 3.1.4 CONCLUSION

Le programme ELV a été déroulé pour un seul système ternaire, faute de données. Ceci nous impose d'émettre avec réserve l'affirmation que le programme est applicable à toute les cas possibles, et meme si les résultats obtenus dans notre cas presentent une faible déviation.

PROGRAM ELV

C\*\*\*\*\*

```
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),FREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX,          F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/BRCA/HLM,HVM,IIMP
DIMENSION Z(10),TI(2),TL(3),STL(3)
REAL L,K,KO
```

C\*\*\*\*\*

```
OPEN(7,FILE='ALPHA.DAT',STATUS='OLD',FORM='FORMATTED')
OPEN(9,FILE='BETA.DAT',STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
```

C\*\*\*\*\*

C programme de calcul des equilibres liquide vapeur de melanges  
C complexes

C 1-A PRESSION FIXEE

C l'autre variable imposee itant

C si ICOD=0 -H definie par la temperature (T0) et la  
C pression (P) a partir desquelles  
C s'effectue la detente

C si ICOD=1 -V=0 temperature d'ebullition

C si ICOD=2 -V=charge temperature de rosee

C si ICOD=4 -T

C si ICOD=5 -V

C si ICOD=3 - temperature d'ebullition et de rosee en  
C sequence.

C 2-A TEMPERATURE FIXEE

C l'autre variable imposee itant

C si ICOD=6 -V=0 pression d'ebullition

C si ICOD=7 -V=charge pression de rosee

C si ICOD=8 -V

C\*\*\*\*\*

1 CALL DONNEES

803 READ(7,2) NCUNIT

2 FORMAT(4I4)

IIMP=0

WRITE(9,500)

500 FORMAT(55X,'DONNEES INITIALES'/55X,17(1H\*))

READ(7,11) (F(I),I=1,NCOMP)

11 FORMAT(10F8.4)

WRITE(9,22) NCUNIT,(F(I),I=1,NCOMP)

22 FORMAT(2X,7HNCUNIT=,I3,/,2X,1HF(10(5X,F8.4)))

C\*\*\*\*\*

C signification conventionnelle des corps de trasformation  
C d'unit.

C

C si les pressions seront perforees

C si NPUNIT=0 en ATM

C si NPUNIT=1 en PSI

C si NPUNIT=2 en KG/CM2

C si NPUNIT=3 en MM/HG

C si les temperatures seront perforees

C si NTUNIT=0 en degres K

C si NTUNIT=1 en degres C

```

C   si NTUNIT=2                en degres F
C   si                les quantites des alimentations seront perforees
C   si NCUNIT=0           en MOLES
C   si NCUNIT=1          en POIDS
C*****
      IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 50
      DO 51 I=1, NCOMP
51    F(I)=F(I)/DMW(I)
50    SF=0.
      DO 14 I=1, NCOMP
14    SF=SF+F(I)
      DO 15 I=1, NCOMP
15    Z(I)=F(I)/SF
23    READ(7,2) NPUNIT, NTUNIT
      READ(7,21) P, TO, PH, VO, ICOD
21    FORMAT(4F8.4, I4)
      WRITE(9,501) NCUNIT, NPUNIT, NTUNIT, P, TO, PH, VO, ICOD
501  FORMAT(2X, 7HNCUNIT=, I3, /, 1X, 7HNPUUNIT=, I3, 2X, 7HNTUNIT=, I3, /2X,
12HP=, F10.4, 4X, 2HT=, F10.4, 4X, 3HPPH=, F10.4, 1X, 'V=' , F10.3/, 2X,
2' ICOD= ', I3)
      NPUNIT=NPUNIT+1
      NTUNIT=NTUNIT+1
      GO TO (3,4,5,6), NPUNIT
4    P=P*0.068046
      PH=PH*0.068046
      GO TO 3
5    P=P*0.96784
      PH=PH*0.96784
      GO TO 3
6    P=P/760.
      PH=PH/760.
3    GO TO (7,8,9), NTUNIT
8    TO=TO+273.15
      GO TO 7
9 tite
C   vaporisee (VO) donnee
C*****
3001 ICOD=ICOD-5
      IF(ICOD-2) 510,511,512
510  VO=0.
      GO TO 512
511  VO=SF
512  E=1000.
      T=TO
      RT=T*82.057
      P=1.
      CALL BFRGT2(A,B,C)
      DO 514 I=1, NCOMP
      PHI(I)=1.
514  GAMMA(I)=1.
513  DO 515 I=1, NCOMP
      poynt(i)=exp(vliq(i)*p/rt)
      KO(I)=PREFER(I)*poynt(i)/p
515  CONTINUE
      CALL SXMSY(E, VO)
      IF(ABS(E).LE.1.0E-5) C      16
      P=P*SUMY/SUMX

```

```

516 CALL ENTHAL(HLM,HVM,NCOMP,NCOMP)
    L=SF-V0
    HCAL=L*HLM+V0*HVM
    IF(ICOD-2) 517,519,518
517 ICOD=6
    CALL RESIMP(HCAL,VLM)
    WRITE(9,804) HLM,VLM,VLM
804 FORMAT(5(/),1X,'HL=',E14.8,'CAL/MOL',2X,'HE=',E14.8,'CAL
1/MOL',2X,'VL=',E14.8,'CM3/MOL')
    GO TO 78
519 ICOD=7
    CALL RESIMPR(HCAL)
    WRITE(9,805) HVM,VMIX
805 FORMAT(5(/),10X,'HV=',E15.8,'CAL/MOL',46X,'VV=',E15.8,
1'CM3/MOL')
    GO TO 78
518 WRITE(9,600)
600 FORMAT(1H1)
    WRITE(9,601) (TITLE(I),I=1,12)
601 FORMAT(//,40X,12A6,/)
    T=T-273.15
    WRITE(9,3002) T
3002 FORMAT(/,45X,6HCALCUL ,2HDE,11HL'EQUILIBRE ,7HLIQUIDE,
16HVAPEUR,/,57X,15(1H*),//,64X,1HA//,54X,2HT=,
2F12.4,3X,2HOC)
    WRITE(9,615) V0
615 FORMAT(54X,2HV=,F12.4,3X,5HMOLES)
    WRITE(9,612)
612 FORMAT(4(/),59X,'RESULTAS'/)
    WRITE(9,3003) P
3003 FORMAT(54X,2HP=,F12.4,3X,'ATM')
    WRITE(9,614) L
614 FORMAT(54X,2HL= ,F12.4,3X,5HMOLES)
*****
C calcul d'equilibre a temperature (T0) et pression (P) donnee
C*****
65 continue
    E=10000.
    T=T0
    CALL CALCUL(Z,E,3,V,H)
    GO TO 20
C*****
C flash isenthalpique calcul de l'enthalpie de la charge dans
C les conditions d'entree T0,P
C*****
66 ICOD=4
    E=10000.
    T=T0
    CALL CALCUL(Z,E,3,V,H)
    H=HCAL
    T=T-273.15
    HH=H*SF
    WRITE(9,5555) P,T,HH
5555 FORMAT(//,1X,5HDANS ,4HLES ,10HCONDITIONS,9H D'ENTREE,' P=',F8.3,
1'ATA .T=',F8.3,'Oc',/1X,3HLA ,7HCHARGE ,2HA ,4HUNE ,9HENTHALPIE,
27H TOTAL=,E15.8,'CAL')
    icod=0

```

```

P=PH
C*****
C  autres calcul a P donnees
C  selon la valeur de IICOD orientation des calcul vers
C      -point d'ebullition          II=1
C      -point de rosee              II=2
C      -equilibre a P ,V0          II=4
C*****
62  ii=1
    GO TO 30
63  ii=2
    GO TO 30
64  II=4
30  CONTINUE
    DO 10 LL=1,2
    GO TO (12,13) LL
12  I=1
    T=0.7*TCRIT(I,I)
    CF=-1.
    GO TO 16
13  I=NCOMP
    T=0.7*TCRIT(I,I)
    CF=1.
16  IF(CPSAT(I,6)-999.) 17,18,18
18  P1=(ALOG(760.*P))/(2.302585-CPSAT(I,1))
    T=(P1*(273.15-CPSAT(I,3))-CPSAT(I,2))/P1
    GO TO 10
17  P1=EXP(CPSAT(I,1)+CPSAT(I,2)/(CPSAT(I,3)+T)+CPSAT(I,4)*T+
1  CPSAT(I,5)*T**2+CPSAT(I,6)*ALOG(T))
    PPRIME=P1*(-CPSAT(I,2)/((CPSAT(I,3)+T)**2)+CPSAT(I,4)
12.*T*CPSAT(I,5)+CPSAT(I,6)/T)
    IF(ABS(P1-P).LE.1.0E-3) GO TO 10
    T=T+(P-Pr a la pression donnee.
C ce sont          TI(1)=temperature borne basse=
C                  temperature d'ebullition du corps
C                  le plus volatil(1) -50 OC
C                  TI(2)=temperature borne haute=
C                  temperature d'ebullition du corps
C                  le moins volatil (NCOMP) +50 OC
C les 50 OC tiennent compte de l'existence possible d'azeotropes
C a minimum ou maximum
C*****
    WRITE(9,100) (TI(I),I=1,2)
100  FORMAT(/,1X,'POUR LE PREMIER CORPS T= ',E14.8,2X,
1  'POUR LE NIEME CORPS T= ',E14.8/)
C*****
C  elv a nombre de moles vaporisees fixe
C  calcul de la fonction E(T)-SUMX-SUMY pour les deux valeurs
C  initiales de la temperature.
C*****
79  E=10000.
    TL(1)=TI(1)
    T=TL(1)
    CALL CALCUL (Z,E,II,V,TL)
    STL(1)=F
    TL(3)=TI(2)
    T=TL(3)

```

```

CALL CALCUL (Z,E,II,V,H)
STL(3)=E
C*****
C calcul de E(T) pour la troisieme valeur de (t) obtenue par
C interpolation lineaire.
C*****
28 TL(2)=TL(1)-(STL(1)*(TL(3)-TL(1))/(STL(3)-STL(1)))
T=TL(2)
CALL CALCUL (Z,E,II,V,H)
STL(2)=E
C*****
C sequencier - MULLER
C classement de l'ordre des trois temperatures initiales pour
C que la racine obtenue par interpolation parabolique soit
C entre les temperatures TL(2) et TL(3)
C*****
IF(STL(2)*STL(3)) 727,727,716
716 B=STL(1)
A=TL(1)
STL(1)=STL(3)
TL(1)=TL(3)
STL(3)=B
TL(3)=A
C*****
C calcul des coefficients de la parabole passant par les trois
C points
C
C STL(1)-A*TL(1)**2-B*TL(1)
A=2.*A
C*****
C calcul de la racine de la parabole comprise entre TL(2)
C et TL(3)
C*****
RDELTA=SQRT(B**2-A*C)
T=(-B+RDELTA)/A
GO TO 726
714 IF((T-TL(3))*(T-TL(2))) 722,731,731
731 T=(-B-RDELTA)
C*****
C calcul de la fonction E(T)
C*****
722 CALL CALCUL(Z,E,II,V,H)
C*****
C teste de convergence
C*****
IF(ABS(E)-1.0E-5) 726,726,725
725 IF(E*STL(3)) 723,724,724
C*****
C nouveau classement des trois points de facon a reduire
C l'intervalle TL(1) TL(3) tout en gardant la solution
C entre TL(2) et TL(3)
C*****
723 TL(1)=TL(2)
STL(1)=STL(2)
TL(2)=T
STL(2)=E
GO TO 727
724 TL(3)=T

```



STL(3)=E  
GO TO 727

```
C*****
C test de la valeur de II pour savoir le calcul qui vient
C d'etre effectue
C*****
726 GO TO (728,729,20,719) II
C*****
C la temperature d'ebullition sous la pression (P) est
C determinee et stockee en T BULLE
C calcul de H BULLE qui servira de borne basse pour
C le flash isenthalpique
C*****
728 T BULLE=T
CALL ENTHAL(H BULLE,SV,NCOMP,0)
WRITE(9,745) H BULLE,T BULLE
745 FORMAT(1H ,/,3X,'H BULLE=',E15.8,'CAL/MOL',8X,'T BULLE=',F8.3,
1' K',/)
if(icod.eq.0.) go to 27
C*****
C impression specifique du point d'ebullition isobare
C*****
H=H BULLE*SF
CALL RESIMP(H,VLM)
es conditions imposees la charge ne sera t'elle pas
C entierement liquide sinon on va maintenant calculer un
C point de rosee.
C*****
27 IF(H.GE.H BULLE) GO TO 746
24 II=2
WRITE(9,600)
GO TO 79
C*****
C la temperature de rosee sous pression (P) est determinee et
C stockee en (T) rosee.
C calcul de H rosee qui servira de borne haute pour le flash
C isenthalpique
C*****
729 T ROSEE=T
CALL ENTHAL(SL,H ROSEE,0,NCOMP)
WRITE(9,753) H ROSEE,T ROSEE
753 FORMAT(1H ,/,3X,'H ROSEE=',E15.8,'CAL/MOL',8X,'T ROSEE=',F8.3,
1' K'/)
if(icod.eq.0.) go to 72
C*****
C impression specifique du point de rosee isobare
C*****
H=H ROSEE*SF
CALL RESIMPR(H)
WRITE(9,805) H ROSEE,VMIX
GO TO 78
C*****
C fin de la deuxieme itape d'un equilibre a (P) et (H) donnees
C dans les conditions imposees la charge ne sera t'elle pas
C entierement vapeur.
C sinon on continue le calcul en prenant maintenant E(T)=HCAL-H
C les deux temperatures initiales itant T BULLE et T ROSEE.
```

```

C*****
72  IF(H.LE.H ROSEE) GO TO 752
19  -TL(1)=T BULLE
    STL(1)=H-H BULLE
    TL(3)=T ROSEE
    STL(3)=H-H ROSEE
    II=3
    GO TO 28
719 CALL ENTHAL(HLM,HVM,NCOMP,NCOMP)
    V=VO
    HCAL=(SF-V)*HLM+V*HVM
C*****
C  impression spécifique des différents flashes
C*****
20  L=SF-V
    WRITE(9,600)
    WRITE(9,601) (TITLE(I),I=1,12)
    TZ=T-273.15
    WRITE(9,75) P
75  FORMAT(/,15X,7HHCALCUL ,3HDE ,11HL'EQUILIBRE,8H LIQUIDE,
    17H VAPEUR,/15X,36(1H*),//,64X,1HA//,54X,2HP=,F12.4,3X,'ATM')
    GO TO (74,78,78,78,76,80) IICOD
C*****
C  impression spécifique au flash isenthalpique
C*****
74  H=H*SF
    H BULLE=H BULLE*SF
    H ROSEE=H ROSEE*SF
    WRITITE(9,613) TZ
    WRITE(9,612)
    H=HCAL*SF
    WRITE(9,603) H
    WRITE(9,614) L
    WRITE(9,615) V
C*****
C  test et impression de non existence liquide vapeur lors
C  d'un flash a (P) et (T) donnee.
C*****
    IF(IIMP.EQ.0) GO TO 77
    GO TO (901,902) IIMP
901  WRITE(9,903)
903  FORMAT(4(/),10X,'TOUT EST VAPEUR')
    WRITE(9,805) HCAL,VMIX
    GO TO 78
902  WRITE(9,905)
905  FORMAT(4(/),10X,'TOUT EST LIQUIDE')
    VLM=0.
    DO 907 I=1,NCOMP
907  VLM=VLM+X(I)*VLIQ(I)
    WRITE(9,804) HCAL,HE,VLM
    GO TO 78
C*****
C  impression spécifique au flash a (P) et (V) donneis.
C*****
80  CONTINUE
    WRITE(9,615) V
    WRITE(9,612)
    WRITE(9,613) TZ
    WRITE(9,614) L
    WRITE(9,603) HCAL

```

```

C*****
C   impression commune a tous les flashes
C*****
77   WRITE(9,616)
616  FORMAT(///)
      WRITE(9,605)
605  FORMAT(1X,80(1H*))
      write(9,606)
606  FORMAT(1X,2H*I,1(H*),20HC H A R G E ,1(H*),
125PH H A S E 1 L ,1(H*),23H P H A S E 2 V
      21(H*),12HK ( I ) ,1(H*))
      write(9,605)
      WRITE(9,607)
607  FORMAT(1X,3H* *,9H Z(I) *,12H F(I) *,
112H X(I) *,12HL X X(I) *,12H Y(I) *,
212HV X Y(I) *,12HY(I)/X(I) *,/
3 1X,2H* ,10H*FRACTION*,6HMOLES*,6HPOIDS*,
46HMOLES*,6HPOIDS*,6HMOLES*,6HPOIDS*,
56HMOLES*,6HPOIDS*,6HMOLES*,6HPOIDS*,
612HMOLES/MOLES*)
      write(9,605)
      WRITE(9,608)
608  FORMAT(1X,1H*,1X,1H*,8X,2(1H*,5X),2(1H*,5X),2(1H*,5X),
12(1H*,5X),3(1H*,5X),1H*)
      A=0.
      B=0.
      DO 622 I=1,NCOMP
      A=A+X(I)*DMW(I)
622  B=B+Y(I)*DMW(I)
      DMW(I)/A
      P1=P1+FF
      ALX=L*X(I)
      ALLX=ALX*DMW(I)
      PPRIME=PPRIME+ALLX
      YP=Y(I)*DMW(I)/B
      ALY=V*Y(I)
      ALLY=ALY*DMW(I)
      S3=S3+ALLY
850  WRITE(9,609) I,Z(I),F(I),FF,X(I),XP,ALX,ALLX,Y(I),YP,ALY,
1ALLY,K(I)
609  FORMAT(1X,1H*,I1,1H*,F8.6,1H*,F5.1,1H*,F5.1,
12(1H*,F5.2),2(1H*,F5.1),2(1H*,F5.2),3(1H*,F5.1),1H*)
      WRITE(9,605)
      WRITE(9,610) P1,PPRIME,S3
610  FORMAT(1X,1H*,1X,1H*,8X,1H*,5X,1H*,F5.0,2(1H*,5X),1H*,
15X,1H*,F5.1,2(1H*,5X),1H*,5X,1H*,F5.0,1H*,11X,1H*)
      WRITE(9,605)
      WRITE(9,906) HE,HLM,HVM
906  FORMAT(//,2X,'HE=',F15.8,'CAL/MOL',3X,'HL=',E15.8,
1'CAL/MOL',2X,'HV=',E15.8,'CAL/MOL')
      WRITE(9,25) VLM,VMIX
25   FORMAT(//,2X,'VL=',E15.8,'CM3/MOL',3X,'VV=',E15.8,
1'CM3/MOL')
      GO TO 78
C*****
C   flash isenthalpique
C   la charge est entierement liquide et l'on cherche la
C   temperature ou dans cet itat elle aura une enthalpie igale a
C   celle imposee
C*****

```

```

746 HL=H BULLE
744 T=T+0.01
      RT=T*82.057
      CALL BFRGT2
      CALL SGAMAN
      CALL ENTHAL(HL1,SV,NCOMP,0)
      DHDT=(HL1-HL)*100.
      DT=(H-HL)/DHDT
      T=T-0.01+DT
      RT=T*82.057
      CALL BFRGT2
      CALL SGAMAN
      CALL ENTHAL(HL,SV,NCOMP,0)
      IF(ABS(HL-H).GT.0.1) GO TO 744
C*****
C impression specifique d'une charge entierement liquide lors
C du calcul d'un flash isenthalpique
C*****
      WRITE(9,748) H,T
748  FORMAT(/,2X,'TOUT EST LIQUIDE POUR H= ',E15.8,2X,4HA T=,
      1E15.8)
      GO TO 78
C*****
C la charge est entierement vaporee et l'on cherche la
C temperature
C ou dans cet etat elle aura une enthalpie egale a
C celle imposee
C*****
752 HV=H ROSEE
      SUMY=1.
754 T=T+0.01
      RT=T*82.057
      CALhalpique
C*****
      WRITE(9,757) H,T
757  FORMAT(/,2X,'TOUT EST VAPEUR POUR H= ',E15.8,2X,'A T= ',
      1E15.8)
C*****
C test de traitement en sequence de differents problemes
C si MARK=1 autre calcul sur un autre systeme
C MARK=2 " " " " " "
C MARK=3 " " " " " "et une mime charge
C MARK=4 fin de calcul
C*****
78  WRITE(9,600)
      READ(7,2) MARK
      GO TO (1,803,23,650) MARK
650 stop
      END
C*****
      SUBROUTINE BFRGT2
C*****
      COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
      1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
      2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),
      3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
      COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)

```

```

COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),FREFER(10),
1 GAMMA(10),VMIX, F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/SS/B(10,10)
COMMON/BFSG/PL(10,10)
COMMON/BFEN/DBDT(10,10),DPSAT(10)
REAL K,KO

```

```

C*****
C ce sous programme calcul les proprietes des corps purs et des
C melanges ne dependant que de la temperature
C ce sont:
C -les deuxiemes coefficients du viriel B(I,J) et leurs
C derivees par rapport a T DBDT(I,J)
C -les tensions de vapeur PSAT(I) definies par:
C *une forme analytique des tables de PITZER si
C CPSAT(I,1)=0
C *une equation D'ANTOINE si CPSAT(I,6)est superieure
C a 999
C LOG10 PSAT(mmHg)=CPSAT(I,1)-CPSAT(I,2)/CPSAT(I,3)*T(OC)
C *dans les autres cas une equation de RIEDEL
C ln PSAT(atm)=CPSAT(I,1)+CPSAT(I,2)/(CPSAT(I,3)+T)+
C CPSAT(I,4)*T+CPSAT(I,5)*T**2+CPSAT(I,6)*ALOG(T)
C avec T(k)
C *les coefficients NRTL TAU(I,J),TAU(J,I),PL(I,J) et leurs
C derivees par rapport a T DTAU(I,J),DTAU(J,I)

```

```

C*****

```

```

VAPRES (TR,OMEGA)=EXP(2.3025*((( (-0.3456/TR-1.454)/TR
1-4.318)/TR+3.209)+OMEGA*(((0.3981/TR-2.524)/TR+2.008)
2/TR+0.1175)))
RT=T*82.057
DO 202 I=1,NCOMP
I1=I
DO 201 J=I1,NCOMP
TR=T/TCRIT(I,J)
W=(OMEGAH(I)+OMEGAH(J))/2.0
TR2=TR*TR
TR3=TR2*TR
TR8=TR**8
A5=0.33/TR
A2=0.1385/TR2
A3=0.0121/TR3
B1=0.46/TR
B2=0.5/TR2
B4=0.0073/TR8
B3=0.097/TR3
B(I,J)=0.1445-A5-A2-A3+W*(0.073+B1-B2-B3-B4)

DBDT(I,J)=(A5+2.*A2+3.*A3)/T+(W/T)*(-B1+2.*B2+3.*B3+8.*B4)
IF(DIPOLE(I)*DIPOLE(J)) 200,200,100
100 IF(0.95-TR) 200,200,125
125 RD=10.E04*DIPOLE(I)*DIPOLE(J)*PCRIT(I,J)/(TCRIT(I,J)**2)
IF(RD-4.0) 200,200,135
135 CONTINUE
A3=ALOG(RD)
A5=(5.76977+A3*(-6.181427+A3*(2.28327-A3*0.2649074)))/TR

```

```

      DBDT(I,J)=DBDT(I,J)-A5/T
150  IF(ETA(I)+ETA(J)) 200,200,175
175  A2=-0.5*(ETA(I)+ETA(J))*EXP(6.6*(0.7-TR))
      B(I,J)=B(I,J)+A2
      DBDT(I,J)=DBDT(I,J)-6.6*A2/TCRIT(I,J)
200  A3=82.057*TCRIT(I,J)/PCRIT(I,J)
      B(I,J)=B(I,J)*A3
      DBDT(I,J)=DBDT(I,J)*A3
      DBDT(J,I)=DBDT(I,J)
      B(J,I)=B(I,J)
201  CONTINUE
202  CONTINUE
      DO 380 J=1,NCOMP
      TR=T/TCRIT(J,J)
      W=OMEGA(J)
      IF(CPSAT(J,1)) 300,310,300
300  IF(CPSAT(J,6)-999.) 303,302,302
302  PSAT(J)=1./760.*EXP(2.302585*(CPSAT(J,1)-CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T
1-273.15)))
      DPSAT(J)=PSAT(J)*2.32585*CPSAT(J,2)/((CPSAT(J,3)+T-273.15)**2)
      GO TO 320
303  PSAT(J)=EXP(CPSAT(J,1)+CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T)+CPSAT(J,4)
1*T+CPSAT(J,5)*T**2+CPSAT(J,6)*ALOG(T))
      DPSAT(J)=PSAT(J)*(-CPSAT(J,2)/((CPSAT(J,3)+T)**2)+CPSAT(J,4)+2.*T*
1CPSAT(J,5)+CPSAT(J,6)/T)
      GO TO 320
310  PSAT(J)=PCRIT(J,J)*VAPRES(TR,W)
      J1=J+1
      DPSAT(J1)=PSAT(J)*2.302585*(3.*0.3456/(T*TR**3)-2.*1.454/(T*TR**2)+MP1
DO 510 J=J1,NCOMP
      TAU(I,J)=(CC(I,J)+CT(I,J)*(T-273.15))/1.98726/T
      TAU(J,I)=(CC(J,I)+CT(J,I)*(T-273.15))/1.98726/T
      DTAUDT(I,J)=CC(I,J)-273.15*CT(I,J)
      DTAUDT(J,I)=CC(J,I)-273.15*CT(J,I)
      PL(I,J)=PC(I,J)+PT(I,J)*(T-273.15)
510  PL(J,I)=PL(I,J)
      do 520 M=1,ncomp
      do 520 n=1,ncomp
      g(m,n)=exp(-tau(m,n)*pl(m,n))
520  CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C*****
C      SUBROUTINE CALCUL(Z,E,II,V,H)
C*****

```

```

COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),FREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX,          F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/BRCA/HLM,HVM,IIMP
DIMENSION Z(10),VL(3),SVL(3)
REAL K,KO

```

```

C*****

```

```

C      ce sous programme calcul a T et P donnees
C      -pour un equilibre liquide-vapeur a quantite
C      vaporisee donnees.
C      la valeur constante de E(T)=SUMX-SUMY
C      -pour un equilibre liquide-vapeur a enthalpie donnees

```

```

C          la valeur E(T)=H-HCAL
C          _pour un equilibre liquide-vapeur a T donnees
C          la quantite vaporisee V
C          *dans ces deux derniers cas on obtient V en annulant la
C          fonction:
C          S(V)=SUMX-SUMY par la methode de MULLER
C*****
      RT=T*82.057
      DO 20 I=1,NCOMP
      PHI(I)=1.
20     GAMMA(I)=1.
      CALL BFRGT2
      CONTINUE
      GO TO (5,6,4,11) II
C*****
C          sequence point d'ebullition sous la pression P calcul de la
C          fonction E(T)=1.-SUMY que l'on cherchera a annuler pa la
C          methode de MULLER du principal
C*****
5      DO 110 I=1,NCOMP
110    X(I)=Z(I)
      CALL SGAMAN
      DO 21 I=1,NCOMP
21     KO(I)=FREFER(I)*POYNT(I)*GAMMA(I)/P
1      EO=E
      SUMY=0.
      DO 22 I=1,NCOMP
      K(I)=KO(I)/PHI(I)
      Y(I)=K(I)*X(I)
22    *****
C          sequence point de rosee sous la pression P calcul de
C          la methode de MULLER du pricipal
C*****
6      SUMY=1.
      DO 111 I=1,NCOMP
111    Y(I)=Z(I)
      CALL SPHIM
      DO 15 I=1,NCOMP
15     KO(I)=FREFER(I)*POYNT(I)/P/PHI(I)
2      EO=E
      SUMX=0
      DO 23 I=1,NCOMP
      K(I)=KO(I)*GAMMA(I)
      X(I)=Y(I)/K(I)
23     SUMX=SUMX+X(I)
      E=SUMX-1.
      IF(ABS(E-EO).LE.1.0E-7) RETURN
      CALL SGAMAN
      GO TO 2
C*****
C          sequence equilibre liquide -vapeur a quantite vaporisee V0
C          donnee calcul de la foction E(T)=SUMX-SUMY que l'on cherchera
C          a annuler par la methode de MULLER du principal
C*****
11     DO 16 I=1,NCOMP
16     KO(I)=FREFER(I)*POYNT(I)/P
18     EO=E
      CALL SXMSY(E,V0)
      RETURN

```

```

C*****
C   sequence equilibre liquide - vapeur a T ou H donnee
C*****
4   DO 9 I=1,NCOMP
9   KO(I)=FREFER(I)*POYNT(I)/P
    V=0.
    VL(1)=V
    CALL SXMSY(S,V)
    SVL(1)=S
    V=SF
    VL(3)=V
    CALL SXMSY(S,V)
    SVL(3)=S
    IF(ICOD.NE.4) GO TO 17
C*****
C   test de coexistence liquide - vapeur dans le cas ou l'on
C   calcul un flash a P et T donnees
C   l'etat de la charge est signalee au programme principal
C   par la valeur 0 1 2
C   affectee a la variable IIMP
C*****
    IF((SVL(1)*SVL(3)).LE.0.) GO TO 17
    IF(SVL(1)) 1000,17,1001
C*****
C   tout est vapeur
C*****
1000 IIMP=1
    CALL ENTHAL(HL,H*****
C   tout est liquide
C*****
1001 IIMP=2
    DO 1003 I=1,NCOMP
1003 X(I)=Z(I)
    CALL SGAMAN
    Z1=0.
    Z2=0
    CALL ENTHAL(HCAL,Z1,NCOMP,Z2)
    V=0.
    RETURN
17   V=SVL(1)*SF/(SVL(3)-SVL(1))
    VL(2)=V
    CALL SXMSY(S,V)
    SVL(2)=S
C*****
C   sequence de MULLER
C   classement des trois point initiaux
C*****
25   IF(SVL(2)*SVL(3)) 27,25,25
    B=SVL(1)
    A=VL(1)
    SVL(1)=SVL(3)
    VL(1)=VL(3)
    VL(3)=A
    SVL(3)=B
C*****
C   calcul des racines
C*****
27   B=(SVL(3)-SVL(1)-(SVL(2)-SVL(1))*(VL(3)**2-VL(1)**2)/
    1(VL(2)**2-VL(1)**2))*(VL(2)+VL(1))/(VL(3)-VL(1))*
    2(VL(2)-VL(3))
    A=(SVL(2)-B*(VL(2)-VL(1))-SVL(1))/(VL(2)**2-VL(1)**2)

```



```

C=2.*(SVL(1)-A*VL(1)**2-B*VL(1))
A=2.*A
if((b**2-a*c).LT.0) go to 41
RDELTA=SQRT(B**2-A*C)
V=(-B+RDELTA)/A
IF((V-VL(3))*(V-VL(2))) 33,31,31
31 V=(-B-RDELTA)/A
33 CALL SXMSY(S,V)
C*****
C test de convergence
C*****
IF(ABS(S)-1.0E-5) 37,37,38
C*****
C nouveaux classement des trois pointde facon a reduire
C l'intervalle VL(2) et VL(3)
C*****
38 IF(S*SVL(3)) 39,41,41
39 VL(1)=VL(2)
SVL(1)=SVL(2)
VL(2)=V
SVL(2)=S
GO TO 27
41 VL(3)=V
SVL(3)=S
C*****
C le volume vaporise V sous la pression P et la temperature
C T est determine.
C calcul de l'enthalpie molaire resultante et de la
C fonction E(T) que
C*****
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),PREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX, F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/SB/B(10,10)
REAL L,K,KO
C*****
C ce sous programme calcul a P ,T,V donnee la valeur constante
C de
C S=SUMX-SUMY
C*****
L=SF-V
S0=S
SUMX=0.
SUMY=0.
DO 24 I=1,NCOMP
K(I)=KO(I)*GAMMA(I)/PHI(I)
X(I)=F(I)/(V*K(I)+L)
Y(I)=K(I)*X(I)
SUMX=SUMX+X(I)
SUMY=SUMY+Y(I)
24 CONTINUE
S=SUMX-SUMY
IF(ABS(S-S0).LE.1.0E-7) GO TO 5

```

```

CALL SGAMAN
CALL SPHIM
5 RETURN
END

```

```

C*****
SUBROUTINE RESIMP(H,VLM)

```

```

C*****
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRT(10,10),OMEGA(10),
1OMEGAH(10),DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),
2CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),
3PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),
4TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),PREFER(10),GAMMA(10),
1VMIX,F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
REAL K,KO

```

```

C*****
C programme d'impression des resultats du calcul d'un point
C d'ebullition.
C*****

```

```

VLM=0.
DO 923 I=1,NCOMP
VLM=VLM+VLIQ(I)*X(I)
PREFER(I)=PREFER(I)*760.
923 PSAT(I)=PSAT(I)*760.
T=TE(9,921) P ,(I,X(I),I=1,NCOMP)
921 FORMAT(/15X,9H*DONNEES,24X,9HPRESSION=,F12.5,9H MM DE
1HG/25X,9(1H*)//58X,31HCOMPOSITION EN FRACTION MOLAIRES/
2(58X,I2,8H- X = ,F6.4))
GO TO 3
2 WRITE(9,922) T,(I,X(I),I=1,NCOMP)
922 FORMAT(/15X,9H*DONNEES*,14X,'TEMPERATURE=',F14.3,'OC'/15X,
19(1H*)//15X,31HCOMPOSITION EN FRACTION MOLAIRES/(58X,I2,
28H- X = ,F6.4))
GO TO 3
3 IF(VMIX.LT.0.) GO TO 5
IF(ICOD.EQ.6) GO TO 5
WRITE(9,925) T,H
925 FORMAT(///60X,12(1H*)///2X,11H*RESULTATS*,3X,'PRESSION DE
1 BULLE',F10.1,' DEGRES C',/,2X,11(1H*),3X,'H DE BULLE
2 ',F10.3,' CALORIES',
/ /,
323H CONSTITUANTS Y(I) CAL ,1H*,9H K(I) ,1H*,10H GAMMA(I) ,
41H*,12H PSAT (I) ,1H*,14H PREFER (I) ,1H*,10H POYNT(I) ,1H*,
510H PHI(I) ,1H*//)
GO TO 6
5 WRITE(9,924) P,H
924 FORMAT(///60X,12(1H*)///2X,11H*RESULTATS*,3X,'PRESSION DE
1 BULLE',F10.1,' MM DE HG',/,2X,11(1H*),3X,'H DE BULLE
2 ',F10.3,' CALORIES',
/ /,
323H CONSTITUANTS Y(I) CAL ,1H*,9H K(I) ,1H*,10H GAMMA(I) ,
41H*,12H PSAT (I) ,1H*,14H PREFER (I) ,1H*,10H POYNT(I) ,1H*,
510H PHI(I) ,1H*//)
6 do 22 i=1,NCOMP
WRITE(9,926) I,NOM(I),Y(I),K(I),GAMMA(I),PSAT(I),FR
1EFER(I),POYNT(I),PHI(I)
926 FORMAT(3(1X,I2,1X,A10,1X,3(F7.4,1X),2(F9.4,1X),
12(F7.4,1X)))

```

22 continue

P=P/760.

RETURN

927 FORMAT(1H1)

END

C\*\*\*\*\*

SUBROUTINE DONNEES

C\*\*\*\*\*

COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),  
10MEGAH(10),DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),  
2CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),  
3CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),PT(10,10),  
4CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)  
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)

C\*\*\*\*\*

C ce sous programme \*fournit

C -les proprietes physiques des corps purs utilises  
C pour le calcul:

C \_des deuxiemes coefficients du viriel de la phase vapeur

C -les coefficients de l'equation de tension de vapeur

C -les coefficients des CP ideaux(RIHANI IEC FONDAMENTAL  
C VOL 4,NO 1,1965)

C -les coefficients de l'equation NRTL

C \*calcul:

de liquides modales et de l'equation:

C -celle de l'equation

C  $HIDAL(I) = CHIDAL(I,6) + CHIDAL(I,1)*T +$

C  $CHIDAL(I,2)*T**2 + CHIDAL(I,3)*T**3 +$

C  $CHIDAL(I,4)*T**4 + CHIDAL(I,5)*T**5$

C donnant l'enthalpie molaire ideale en  
C fonction de T avec

C  $CHIDAL(I,1) = CHIDAL(I,1) \text{ RIHANI}$

C  $CHIDAL(I,2) = CHIDAL(I,2) \text{ RIHANI} * (1.0E-2) / 2.$

C  $CHIDAL(I,3) = CHIDAL(I,3) \text{ RIHANI} * (1.0E-4) / 3.$

C  $CHIDAL(I,4) = CHIDAL(I,4) \text{ RIHANI} * (1.0E-6) / 4.$

C -les constants pseudo critiques mixtes

C TCRIT(I,J), et PCRIT(I,J) de l'equation

C d'O CONNELL

C\*\*\*\*\*

READ(7,500) (TITLE(I),I=1,12),NCOMP

500 FORMAT(12A6,4X,I4)

WRITE(9,900) (TITLE(I),I=1,12)

900 FORMAT(1H1,20X,12A6,////)

WRITE(9,901),NCOMP

901 FORMAT(/15X,20H\*DONNEES CORPS PURS\*,5X,6HNCOMP=,I4,/,15X,  
120(1H\*)////)

DO 90 I=1,NCOMP

READ(7,940) DMW(I),NOM(I)

940 FORMAT(F8.4,A8)

READ(7,933) TCRIT(I,I),PCRIT(I,I),VCRIT(I,I),OMEGA(I),  
10MEGAH(I),DIPOLE(I),ETA(I)

933 FORMAT(7F8.4)

WRITE(9,936) I,NOM(I),TCRIT(I,I),PCRIT(I,I),VCRIT(I,I),  
10MEGAH(I),OMEGA(I),DIPOLE(I),ETA(I)

936 FORMAT(1X,I2,1H=,A8/1X,5HTC = ,F8.4,8H PC = ,F8.4,

18H VC = ,F8.4,8H W = ,F8.4,8H WH = ,F8.4,8H

2DIP= ,F8.4,8H ETA= ,F8.4)

```

IF(DIPOLE(I)) 33,33,36
33 OMEGAH(I)=OMEGA(I)
36 READ(7,934) T1,V1,T2,V2,T3,V3
934 FORMAT(6F12.6)
WRITE(9,937) T1,V1,T2,V2,T3,V3
937 FORMAT(1X,3HT1=,F12.6,4H V1=,F12.6,4H T2=,F12.6,4H V2=,
1F12.6,4H T3=,F12.6,4H V3=,F12.6)
READ(7,934) (CPSAT(I,J),J=1,6)
WRITE(9,938) (CPSAT(I,J),J=1,6)
938 FORMAT(1X,4HCP1=,F12.6,5H CP2=,F12.6,5H CP3=,F12.6,5H CP4=,
1F12.6,5H CP5=,F12.6,5H CP6=,F12.6)
READ(7,934) (CHIDAL(I,J),J=1,6)
WRITE(9,939) (CHIDAL(I,J),J=1,6)
939 FORMAT(1X,'CH1=',F12.6,' CH2=',F12.6,' CH3=',F12.6,'CH4=',
1F12.6,'CH5=',F12.6,'CH6=',F12.6)
CHIDAL(I,2)=CHIDAL(I,2)*(1.0E-2)/2.
CHIDAL(I,3)=CHIDAL(I,3)*(1.0E-4)/3.
CHIDAL(I,4)=CHIDAL(I,4)*(1.0E-6)/4.
WRITE(9,941) DMW(I)
941 FORMAT(1X,3HPM=,F8.4 //)
39 IF(T3) 40,40,70
40 CVLIQ(I,3)=0.0
IF(T2) 50,50,60
50 CVLIQ(I,2)=0.0
CVLIQ(I,1)=V1
GO TO 90
60 CVLIQ(I,2)=(V2-V1)/(T2-T1)
CVLIQ(I,1)=V1-CVLIQ(I,2)*T1
GO TO 2-V1)-(V3-V1)*(T2-T1)/((T2**2-
1T1**2)*(T3-T1)-(T3**2-T1**2)*(T2-T1))
CVLIQ(I,2)=((V2-V1)-CVLIQ(I,3)*(T2**2-T1**2))/(T2-T1)
CVLIQ(I,1)=V1-CVLIQ(I,2)*T1-CVLIQ(I,3)*T1**2
90 CONTINUE
WRITE(9,502)
502 FORMAT(///1X,1H*,17HDONNEES BINAIRES,1H*,41H TAU(I,J)=
1CC(I,J)+CT(I,J)*(T-273.15)/RT,/1X,20(1H*),2X,
237HALPHA(I,J)=PC(I,J)+PT(I,J)*(T-273.15),//)
NCOMP1=NCOMP-1
DO 1 I=1,NCOMP1
I1=I+1
DO 2 J=I1,NCOMP
READ(7,501) DEVK(I,J),CC(I,J),CC(J,I),PC(I,J),CT(I,J),CT(J,I),
1PT(I,J)
501 FORMAT(F8.4,/2F8.1,F8.4,2F8.3,F8.5)
PC(J,I)=PC(I,J)
PT(J,I)=PT(I,J)
TCRIT(I,J)=(SQRT(TCRIT(I,I)*TCRIT(J,J)))*(1.-DEVK(I,J))
TCRIT(J,I)=TCRIT(I,J)
PCRIT(I,J)=4.*TCRIT(I,J)*(PCRIT(I,I)*VCRIT(I,I)/
1TCRIT(I,I)+PCRIT(J,J)*VCRIT(J,J)/TCRIT(J,J))/
2(VCRIT(I,I)**0.33333333+VCRIT(J,J)**0.33333333)**3
PCRIT(J,I)=PCRIT(I,J)
2 WRITE(9,503) I,J,I,J,DEVK(I,J),I,J,CC(I,J),I,J,CT(I,J),
1I,J,PC(I,J),J,I,CC(J,I),J,I,CT(J,I),I,J,PT(I,J)
503 FORMAT(1X,I2,1H-,I2,2X,2HK(,I2,1H,,I2,2H)=,F7.4,
11X,3HCC(,I2,1H,,I2,2H)=,F6.1,3HCT(,I2,1H,,I2,2H)=,
2F7.3,3HPC(,I2,1H,,I2,2H)=,F8.4,3HCC(,I2,1H,,I2,2H)=,

```

```

3F7.1,3HCT(,I2,1H,,I2,2H)=,F7.3/2X,3HPT(,I2,1H,,I2,2H)=,F7.5/)
1  CONTINUE
  WRITE(9,100)
100 FORMAT(1H1)
  RETURN
  END

```

```

C*****
SUBROUTINE ENTHAL(HL,HV,IX,IY)
C*****
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRTIT(10,10),OMEGA(10),GMEGAL(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),FCRIT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),PREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX, F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/SB/B(10,10)
COMMON/BFEN/DBDT(10,10),DPSAT(10)
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
COMMON/SPEN/BMIX
DIMENSION HIDAL(10)
REAL K ,KO

```

```

C*****
C ce sous programme calcul les enthalpi*****
DO 20 I=1,NCOMP
20 HIDAL(I)=CHIDAL(I,6)+CHIDAL(I,1)*T+CHIDAL(I,2)*T**2+
1CHIDAL(I,3)*T**3+CHIDAL(I,4)*T**4+CHIDAL(I,5)*T**5
HV=0.
HL=0.
IF(IY.EQ.0) GO TO 8

```

```

C*****
C calcul de l'enthalpie molaire de la phase vapeur HV a T,P
C donnees.
C*****

```

```

a=0.
a5=0.
DO 3 J=1,NCOMP
a=a+Y(I)*HIDAL(J)
DO 3 I=1,NCOMP
a5=a5+Y(I)*Y(J)*DBDT(I,J)
3 CONTINUE
HV=a+(-BMIX+T*a5)*P/41.30
8 CONTINUE
IF(IX.EQ.0) GO TO 40

```

```

C*****
C calcul de l'enthalpie molaire de la phase liquide HL a T,P
C donnees.
C*****

```

```

a5=0.
a2=0.
a3=0.
a4=0.
DO 6 I=1,NCOMP
a5=a5+X(I)*T*DPSAT(I)*(1.98726*T/PSAT(I)+(B(I,1)-VLIQ(I)
1)/41.30)
a2=a2+X(I)*(B(I,1)-T*DBDT(I,1))*PSAT(I)/41.30
a3=a3+X(I)*(CVLIQ(I,1)-T**2*CVLIQ(I,3))*(P-PSAT(I))

```

```

1/41.30
a4=a4+X(I)*HIDAL(I)
6 CONTINUE
HL=HF+a4-a5+a2+a3
40 RETURN
END
C*****
SUBROUTINE SPHIM
C*****
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),FREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX, F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/SPEN/BMIX
COMMON/SB/B(10,10)
REAL K,KO
C*****
C ce sousprogramme calcule a P,T,Y(I) donnees
C .le deuxieme coefficient du viriel du melange gazeux
C BMIX
C .le volume molaire de cette phase VMIX
C .les coSUMB+Y(I)*B(I,J)
23 CONTINUE
SUMB=SUMB/SUMY
PHI(I)=EXP((2.0*SUMB-BMIX)*PORT)
24 CONTINUE
RETURN
END
C*****
SUBROUTINE SGAMAN
C*****
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),NOM(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,
2DEVK(10,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),
3TITLE(12),PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),SF,DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T,X(10),Y(10),P,K(10),ICOD,HCAL,VO,HE,KO(10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),PSAT(10),VLIQ(10),FREFER(10),
1GAMMA(10),VMIX, F(10),SUMY,POYNT(10),SUMX
COMMON/BFSG/PL(10,10)
COMMON/TT/A
DIMENSION W1(10),W2(10), V(10),W(10),ACC(10)
REAL K,KO
C*****
C ce sous programme calcule a T,X(I) donnees
C -l'entalpie molaire d'excis HE
C -les coefficients d'activiti en phase liquide GAMMA(I)
C diduits de l'equation NRTL generalisie ` N constituants
C*****
DO 524 N=1,NCOMP
V(N)=0.0
W(N)=0.0
W1(N)=0.0
W2(N)=0.
DO 525 M=1,NCOMP

```

```

A=PL(M,N)*DTAUDT(M,N)-TAU(M,N)*1.98726*PT(M,N)*T**2
W1(N)=W1(N)+X(M)*G(M,N)*(DTAUDT(M,N)-TAU(M,N)*A)
W2(N)=W2(N)+X(M)*G(M,N)*A
V(N)=V(N)+X(M)*G(M,N)
W(N)=W(N)+X(M)*G(M,N)*TAU(M,N)
ACC(N)=W(N)/V(N)
525 CONTINUE
524 CONTINUE
HE=0.0
DO 526 L=1, NCOMP
HE=HE+X(L)*(W1(L)/V(L)+ACC(L)*W2(L)/V(L))
DO 527 M=1, NCOMP
527 ACC(L)=ACC(L)+X(M)*G(L,M)*(TAU(L,M)*V(M)-W(M))/V(M)**2
526 GAMMA(L)=EXP(ACC(L))
RETURN
END
C*****
SUBROUTINE RESIMPR(H)
C*****
COMMON/PP/NCOMP, TCRIT(10,10), VCRIT(10,10), OMEGA(10),
10MEGAH(10), DIPOLE(10), NOM(10), CPSAT(10,6), DMW(10),
2CVLIQ(10,3), NCOMP1, DEVK(10,10), CC(10,10), PC(10,10), CT(10,10),
3PCRIT(10,10), ETA(10), TITLE(12), PT(10,10), CA(10,10),
4TAU(10,10), G(10,10), SF, DTAUDT(10,10)
COMMON/RR/T, X(10), Y(10), P, K(10), ICOD, HCAL, V0, HE, K0(10)
COMMON/SS/RT, PHI(10), PSAT(10), VLIQ(10), FREFER(10), GAMMA(10),
1VMIX, F(10), SUMY, POYNT(10), SUMX
REAL K K0
C*****
C programme d'impression des resultats du calcul d'un point de
C rosee
C*****
DO 923 I=1, NCOMP
FREFER(I)=FREFER(I)*760.
923 PSAT(I)=PSAT(I)*760.
T=T-273.15
P=P*760.
WRITE(9,927)
927 FORMAT(1H1)
IF(ICOD.EQ.7) GO TO 2
WRITE(9,921)P, (I, Y(I), I=1, NCOMP)
921 FORMAT(/25X,9H*DONNEES*,24X,9HPRESSION=,F12.5,9H MM DE HG/
125X,9(1H*)//58X,31HCOMPOSITION EN FRACTION MOLLAIRE/(58X,
2I2,8H- Y = ,F6.4))
GO TO 3
2 WRITE(9,922)T, (I, Y(I), I=1, NCOMP)
922 FORMAT(/25X,9H*DONNEES*,24X,13HTEMPERATURE=,F14.3,2HOC/
125X,9(1H*)//58X,31HCOMPOSITION EN FRACTION MOLLAIRE/(58X,
2I2,8H- Y = ,F6.4))
go to 3
3 IF(VMIX.LT.0.) go to 5
IF(ICOD.EQ.7) GO TO 5
WRITE(9,925) T,H
925 FORMAT(///60X,12(1H*)///25X,11H*RESULTATS*,23X,
121HTEMPERATURE DE ROSEES,F10.1,10H DEGRES C,/,25X,
211(1H*),23X,11H H ROSEE ,F10.3,9H CALORIES,
3 / /,22H CONSTITUANT Y(I) CAL ,

```

```

41(1H*),8H K(I) ,1(1H*),12H GAMMA(I) ,1(1H*),
512H PSAT (I) ,1(1H*),15H FREFER (I) ,1(1H*),
612H POYNT(I) ,1(1H*),10H PHI(I) ,1(1H*)//
GO TO 6
5 WRITE(9,924) P,H
924 FORMAT(///60X,12(1H*)///25X,11H*RESULTATS*,23X,
117HPRESSION DE ROSEE,F10.1,9H MM DE HG,/25X,11(1H*),25X,
211H H DE ROSEE,F10.3,9H CALORIES,
3 / /,22H CONSTITUANT Y(I) CAL ,
41(1H*),8H K(I) ,1(1H*),12H GAMMA(I) ,1(1H*),
512H PSAT (I) ,1(1H*),15H FREFER (I) ,1(1H*),
612H POYNT(I) ,1(1H*),10H PHI(I) ,1(1H*)//
6 do 22 i=1,ncomp
WRITE(9,926) I,NOM(I),X(I),K(I),GAMMA(I),PSAT(I),FR
1EFER(I),POYNT(I),PHI(I)
926 FORMAT(3(1X,I2,2X,A10,2X,3(F10.4,1X),2(F12.4,1X),
12(F10.4,1X)))
22 continue
P=P/760.
RETURN
END
C*****

```

```

#####
# LES DONNEES (1) DU PROGRAMME ELV #
# #
#####

```

```

*ACETONE(1) ETHANOL(2) EAU(3)
58.0800 ACETONE
508.7000 46.6000 213.500 .3038 .1870 2.8800 0.0000
228.149998 67.379753 273.149998 71.483076 323.149998 76.826412
7.239670 1279.870000 237.500000 0.000000 0.000000 1000.000000
2.219000 6.362900 -.344000 .006764 -0.000000 4938.010330
46.0700 ETHANOL
516.3000 63.0000 167.000 .6374 .1520 1.6900 1.1000
273.150000 57.141000 323.150000 60.356000 373.150000 64.371000
123.912035-8754.089600 0.000000 .020198 0.000000 -18.100000
7.516000 4.144900 -.163500 .002108 -0.000000 7058.190370
18.1000 EAU
647.4000218.3000 55.200 .3440 .0100 1.8300 0.0000
277.130000 18.060000 323.150000 18.278000 373.150000 18.844000
70.434694-7362.698100 0.000000 .006952 0.000000 -9.000000
7.162667 .327311 -.004952 .000017 -0.000000 8699.353330
-0.0000
350.2 238.3 .2000 -5.815 3.066 0.00000
-0.0000
564.0 475.3 .1676 -11.706 19.271-0.00041
-0.0000
-195.8 1040.4 .2000 -1.500 5.750 0.00000
-0
2.5000 5.0000 2.5000
0 1

```



-0.0000 60.0000 -0.0000 -0.000 6  
4

C\*\*\*\*\*

```
#####  
#  
# LES RESULTATS (1) DU PROGRAMME ELV #  
# #  
#####
```

1

\*A TONE ) ET NOL( EAU )

\*DONNEES CORPS PURS\* NCOMP= 3  
\*\*\*\*\*

1= TONE  
TC = 508.7000 PC = 46.6000 VC = 213.5000 W = 0.3038 WH = 0.1870  
DIP= 2.8800 ETA= 0.0000  
T1= 228.149994 V1= 67.379753 T2= 273.149994 V2= 71.483078 T3= 323.149994  
V3= 76.826408  
CP1= 7.239670 CP2= 1279.869995 CP3= 237.500000 CP4= 0.000000 CP5= 0.0  
00000 CP6= 1000.000000  
CH1= 2.219000 CH2= 6.362900 CH3= -0.344000 CH4= 0.006764 CH5= 0.000  
000C 273.149994 V1= 57.140999 T2= 323.149994 V2= 60.355999 T3= 373.149994  
V3= 64.371002  
CP1= 123.912033 CP2=-8754.089844 CP3= 0.000000 CP4= 0.020198 CP5= 0.0  
00000 CP6= -18.100000  
CH1= 7.516000 CH2= 4.144900 CH3= -0.163500 CH4= 0.002108 CH5= 0.000  
000CH6= 7058.190430  
PM= 46.0700

3= EAU  
TC = 647.4000 PC = 218.3000 VC = 55.2000 W = 0.3440 WH = 0.0100  
DIP= 1.8300 ETA= 0.0000  
T1= 277.130005 V1= 18.059999 T2= 323.149994 V2= 18.278000 T3= 373.149994  
V3= 18.844000  
CP1= 70.434692 CP2=-7362.698242 CP3= 0.000000 CP4= 0.006952 CP5= 0.0  
00000 CP6= -9.000000  
CH1= 7.162667 CH2= 0.327311 CH3= -0.004952 CH4= 0.000017 CH5= 0.000  
000CH6= 8699.353516  
PM= 18.1000

```

*
*****
*
* * Z(I) * F(I) * X(I) *L X X(I) * Y(I) *V X Y(I) *Y(I)/X(
I) *
* *FRACTION*MOLES*POIDS*MOLES*POIDS*MOLES*POIDS*MOLES*POIDS*MOLES*POIDS*MOLES/M
OLES*
*****
*
* * * * * * * * * * * *
*1*0.250000* 2.5*145.2* 0.25* 0.30* 1.8*102.4* 0.30* 0.70* 0.9* 51.6* 1.3*
*2*0.500000* 5.0*230.4* 0.50* 0.47* 3.5*162.4* 0.15* 0.27* 0.4* 20.2* 0.2*
*3*0.250000* 2.5* 45.3* 0.25* 0.09* 1.8* 31.9* 0.04* 0.03* 0.1* 2.2* 0.1*
*****
*
* * * * 421.* * * *296.6* * * * 74.*
*
*****
*

```

```
#####
#
# LES RESULTATS (2) DU PROGRAMME ELV #
#
#####
```

\*A TONE ) ET NOL( EAU )

\*DONNEES CORPS PURS\* NCOMP= 3  
\*\*\*\*\*

1= TONE  
TC = 508.7000 PC = 46.6000 VC = 213.5000 W = 0.3038 WH = 0.1870  
DIP= 2.8800 ETA= 0.0000  
T1= 228.149994 V1= 67.379753 T2= 273.149994 V2= 71.483078 T3= 323.149994  
V3= 76.826408  
CP1= 7.239670 CP2= 1279.869995 CP3= 237.500000 CP4= 0.000000 CP5= 0.0  
00000 CP6= 1000.000000  
CH1= 2.219000 CH2= 6.362900 CH3= -0.344000CH4= 0.006764CH5= 0.000  
000CH6= 4938.010254  
PM= 58.0800

2= ANOL  
.163500CH43000 0.0021086850000 0.000= 167.0000 W = 0.6374 WH = 0.1520  
000CH6= 7058.190430  
PM= 46.0700

3= EAU  
TC = 647.4000 PC = 218.3000 VC = 55.2000 W = 0.3440 WH = 0.0100  
DIP= 1.8300 ETA= 0.0000  
T1= 277.130005 V1= 18.059999 T2= 323.149994 V2= 18.278000 T3= 373.149994  
V3= 18.844000  
CP1= 70.434692 CP2=-7362.698242 CP3= 0.000000 CP4= 0.006952 CP5= 0.0  
00000 CP6= -9.000000  
CH1= 7.162667 CH2= 0.327311 CH3= -0.004952CH4= 0.000017CH5= 0.000  
000CH6= 8699.353516  
PM= 18.1000

\*DONNEES BINAIRES\* TAU(I,J)=CC(I,J)+CT(I,J)\*(T-273.15)/RT,  
\*\*\*\*\* ALPHA(I,J)=PC(I,J)+PT(I,J)\*(T-273.15)

1- 2 K( 1, 2)= 0.0000 CC( 1, 2)= 350.2CT( 1, 2)= -5.815PC( 1, 2)= 0.2000CC( 2, 1)= 238.3CT( 2, 1)= 3.066  
PT( 1, 2)=0.00000

1- 3 K( 1, 3)= 0.0000 CC( 1, 3)= 564.0CT( 1, 3)=-11.706PC( 1, 3)= 0.1676CC( 3, 1)= 475.3CT( 3, 1)= 19.271  
PT( 1, 3)=-.00041

2- 3 K( 2, 3)= 0.0000 CC( 2, 3)=-195.8CT( 2, 3)= -1.500PC( 2, 3)= 0.2000CC( 3, 2)= 1040.4CT( 3, 2)= 5.750  
PT( 2, 3)=0.00000

1

DONNEES INITIALES

\*\*\*\*\*

NCUNIT= 0  
F 2.5000 5.0000 2.5000  
NCUNIT= 0  
NPUNIT= 0 NTUNIT= 1  
P= 1.0000 T= 69.0000 PH= 0.9500 V= 0.000  
ICOD= 0

DANS LES CONDITIONS D'ENTREE P= 1.000ATA .T= 69.0000c  
LA CHARGE A UNE ENTHALPIE TOTAL= 0.19387432E+05CAL

POUR LE PREMIER CORPS T= 0.27778223E+03 POUR LE NIEME CORPS T= 0.42172559E+03

H BULLE= 0.30607153E+04CAL/MOL T BULLE= 234.618 K

1

H ROSEE= 0.590

P= 0.9500  
H= 19387.4316 CAL

RESULTAS

T= 39.4472 0 C  
L= 7.0492 MOLES  
V= 2.9508 MOLES

T BULLE= -38.5  
H BULLE= 30607.2

T ROSEE= 170.3  
H ROSEE= 590.9

\*\*\*\*\*

\*I\* C H A R G E

\*P H A S E 1 L

\*P H A S E 2 V

\*K ( I )

\*DONNEES BINAIRES\* TAU(I,J)=CC(I,J)+CT(I,J)\*(T-273.15)/RT,  
 \*\*\*\*\* ALPHA(I,J)=PC(I,J)+PT(I,J)\*(T-273.15)

1- 2 K( 1, 2)= 0.0000 CC( 1, 2)= 350.2CT( 1, 2)= -5.815PC( 1, 2)= 0.2000CC( 2, 1)= 238.3CT( 2, 1)= 3.066  
 PT( 1, 2)=0.00000

1- 3 K( 1, 3)= 0.0000 CC( 1, 3)= 564.0CT( 1, 3)=-11.706PC( 1, 3)= 0.1676CC( 3, 1)= 475.3CT( 3, 1)= 19.271  
 PT( 1, 3)=-.00041

2- 3 K( 2, 3)= 0.0000 CC( 2, 3)=-195.8CT( 2, 3)= -1.500PC( 2, 3)= 0.2000CC( 3, 2)= 1040.4CT( 3, 2)= 5.750  
 PT( 2, 3)=0.00000

DONNEES INITIALES  
 \*\*\*\*\*

NCUNIT= 0  
 F 2.5000 5.0000 2.5000  
 NCUNIT= 0  
 NPUNIT= 0 NTUNIT= 1  
 P= 0.0000 T= 60.0000 PH= 0.0000 V= 0.000  
 ICOD= 6

\*DONNEES\* TEMPERATURE= 60.0000C  
 \*\*\*\*\*

COMPOSITION EN FRACTION MOLLAIRE

.6900	1.1000				
273.150000	57.141000	323.150000	60.356000	373.150000	64.371000
123.912035	-8754.089600	0.000000	.020198	0.000000	-18.100000
7.516000	4.144900	-.163500	.002108	-0.000000	7058.190370
18.1000	EAU				
47.4000	218.3000	55.200	.3440 .0100 1.8300	0.0000	
277.130000	18.060000	323.150000	18.278000	373.150000	18.844000
70.434694	-7362.698100	0.000000	.006952	0.000000	-9.000000
7.162667	.327311	-.004952	.000017	-0.000000	8699.353330

-0.0000  
 350.2 238.3 .2000 -5.815 3.066 0.00000  
 -0.0000  
 564.0 475.3 .1676 -11.706 19.271-0.00041  
 -0.0000  
 -195.8 1040.4 .2000 -1.500 5.750 0.00000  
 -0  
 2.5000 5.0000 2.5000  
 0 1  
 1.0000 69.0000 0.9500 -0.000 0  
 4

\*\*\*\*\*

### 3.2 CAS DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

#### 3.2.1 PROGRAMMES UTILISES

Nous donnons ci après les programmes qui ont permis le calcul des équilibres liquide-liquide ainsi que les données introduites et les résultats obtenus (page - page ).

#### 3.2.2 DONNEES UTILISEES (3):

Dans la représentation plusieurs cas peuvent se présenter selon les données binaires disponible. il peut arriver que les données binaires soit insuffisantes pour la représentation des équilibres ternaires ou bien elles peuvent pratiquement inexistantes c'est le cas des mélanges hydrocarbures-eau aussi est-il intéressant de les déterminer à partir du calcul d'équilibre liquide-liquide ternaire.

Le système étudié est :

BENZENE(1)-PYRIDINE (2)-EAU (3)

Comme les paramètres aux binaires BENZENE-PYRIDINE, PYRIDINE-EAU sont déterminé avec une bonne précision nous avons dans notre calcul fixé les paramètres correspondants et n'avons calculé par optimisation que ceux qui nous intéresse.

en première approximation nous avons déterminé les paramètres NRTL par le programme R9NRTL, paramètres qui ont servis de valeurs initiales pour le programme FLLTX

#### 3.2.3 RESULTATS

En premier lieu nous avons déterminé les paramètres qui ont servie au calcul des lignes d'équilibre par le programme R9NRTL et FLLTX (voir figure 5 ) pour mieux cerner les causes des déviations apparentes sur le diagramme ternaire, nous avons représenté les déviations relatives à chaque constituant (voir figure 6 ) Durant les différente étape de calcul, nous avons noté les valeurs de  $S=S(\alpha_{13})$ , et  $Q=Q(\alpha_{13})$ .

Avec :

- S : fonction minimalisée dans le programme R9NRTL
- Q : fonction minimalisée dans le programme FLLTX

d'où le tableau T:

!	$\alpha_{13}$	!0.2156	!0.2137	!0.2183	!0.205	!0.2035	!
!	S	!3.1156	!3.087	!3.16	!3.08	!3.1	!
!	Q	!18.37	!12.78	!15.16	!17.04	!19.88	!

#### 3.2.4 INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

##### 3.2.4.1 ETUDE COMPARATIVE SELON LES PROGRAMMES UTILISES.

Figure 4

variation de Set Q en fonction de  $\alpha_{1,9}$

S: fonction minimalisée dans R9NRTL

Q: fonction minimalisée dans FLLTX

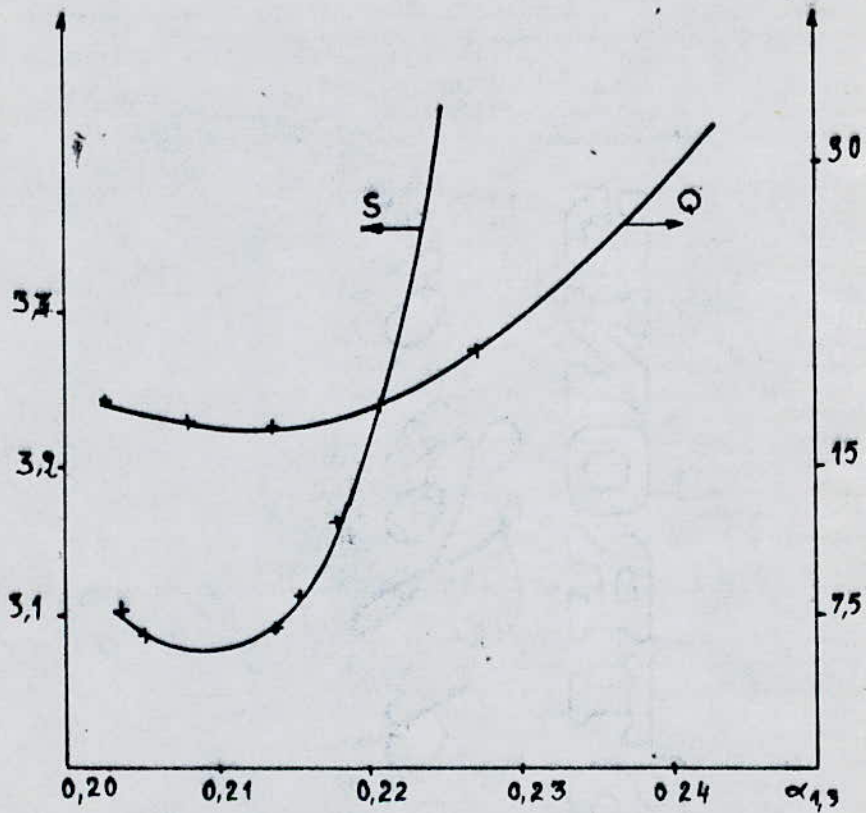


Figure 5  
 Diagramme ternaire  
 de l'équilibre liquide-liquide  
 Benzène(1) Pyridine(2) eau(3)

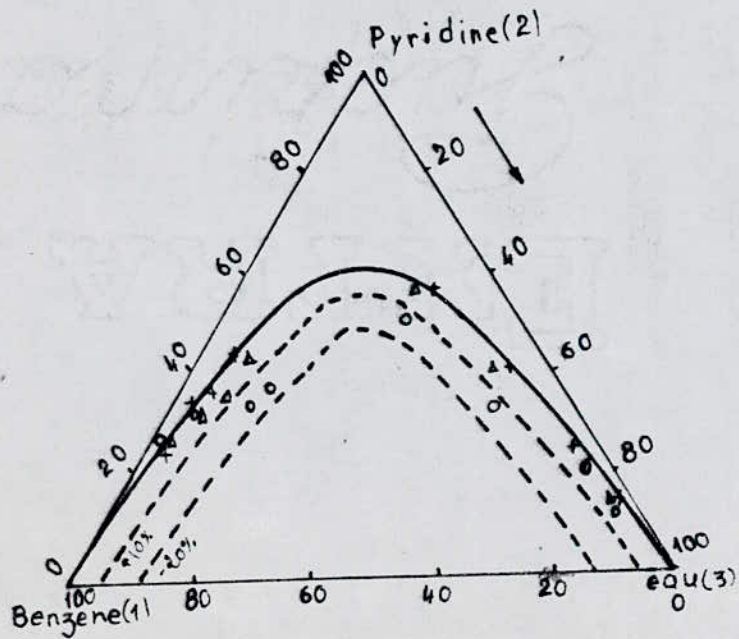


Fig 5.a

Figure 5  
 Courbe de distribution  
 de la pyridine

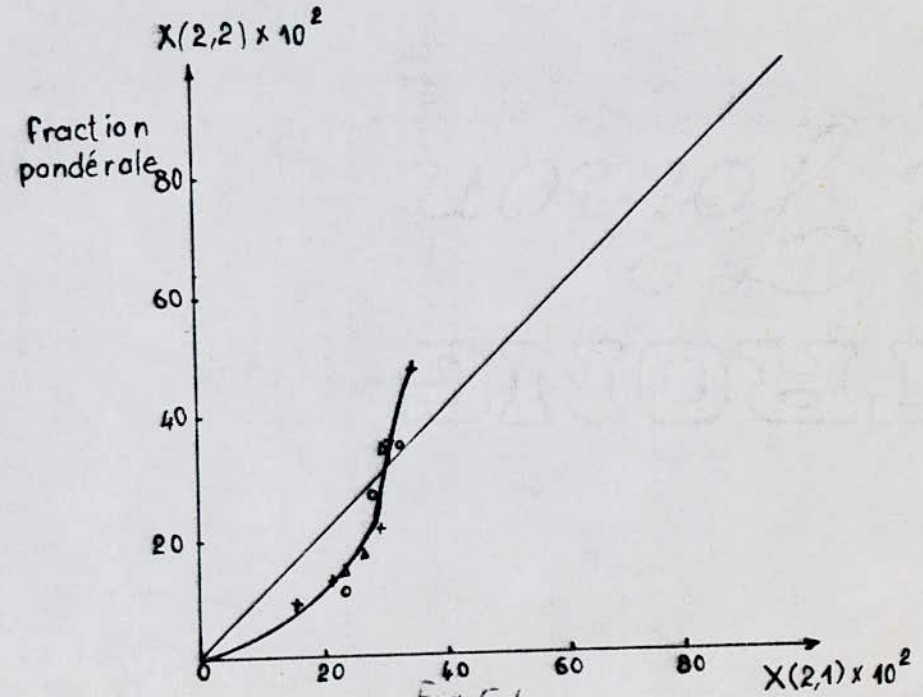


Fig 5-b

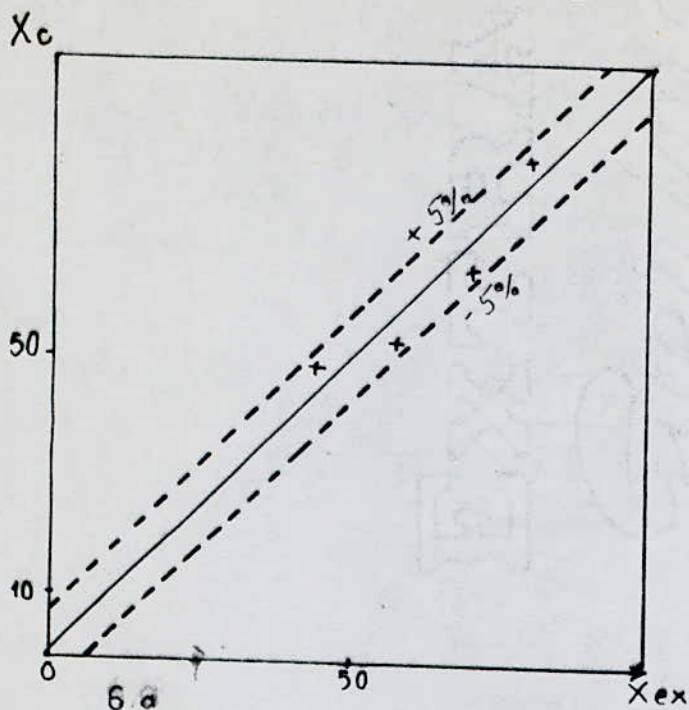
- + point expérimental
- o point calculé par RGNRTL
- Δ point calculé par FLLTX



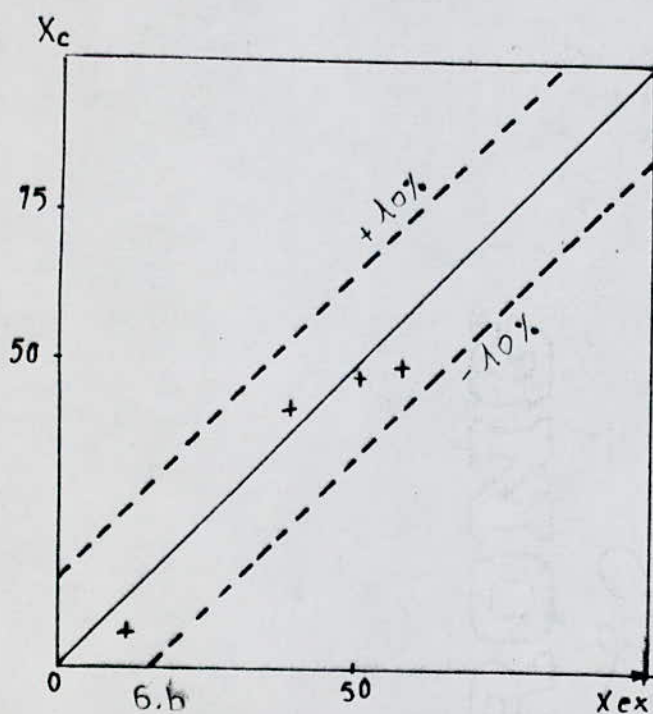
Déviations à l'idéalité des divers  
constituants du ternaire

$X_c$ : fraction pondérale calculée (RSU)

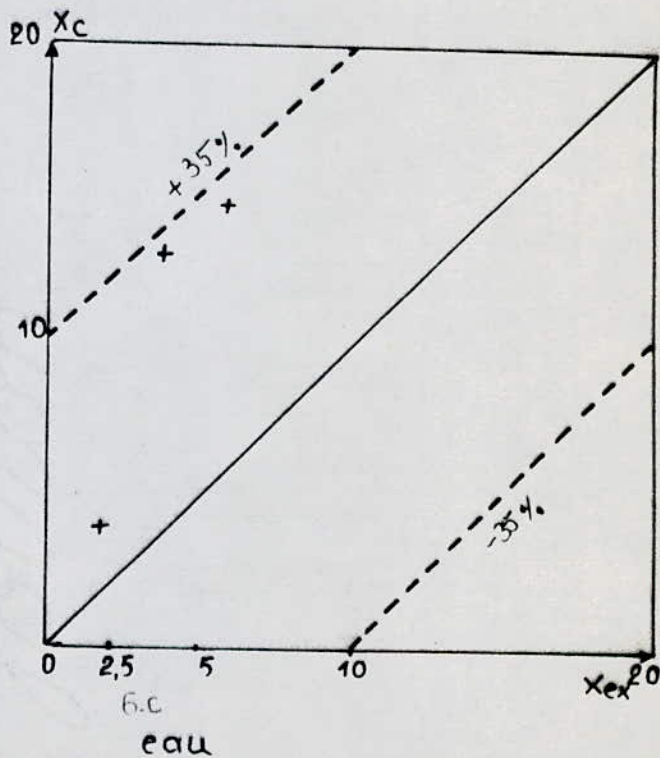
$X_{ex}$ : fraction pondérale expérimentale



Benzène



Pyridine



6.c  
eau

Comme nous remarquons sur la figure (5a) selon le diagramme utilisé pour le calcul des lignes d'équilibres, les déviations sont différentes, la représentation est meilleure pour le programme FLLTX (déviations maximale de 10 %); par contre R9NRTL présente une déviation de 20 % . L'intérêt du programme R9NRTL est bien illustré par la figure (5a); une rapide convergence de la fonction S, donc bonne détermination des paramètres NRTL . Mais Q rapproche mieux les valeurs calculées des valeurs expérimentales (pour les lignes d'équilibres).

#### 3.2.4.2 ESSAIS D'EXPLICATION DES DEVIATIONS OBTENUS DANS NOTRE CAS:

En nous reportant sur la figure (6), nous remarquons que trois constituants dans le mélange ternaire l'EAU présente (+35 %), ensuite vient la PYRIDINE ( $\pm 10\%$ ), enfin le BENZENE (5 %).

#### 3.2.5. CONCLUSION

Pour avoir de bonnes valeurs de paramètres le programme R9NRTL par sa convergence rapide est mieux adapté que le programme FLLTX qui peut par contre améliorer la représentation des lignes d'équilibre et rapprocher valeurs expérimentales et valeurs calculées. Donc le programme R9NRTL déterminera les valeurs initiales des paramètres pour le calcul des lignes d'équilibre dans FLLTX.

Nous rappelons que l'eau comme solvant a une grande influence sur les déviations à l'idéalité du mélange ternaire étudié.

PROGRAM FLLTX

```

C*****
C fitting liquide liquide ternaire a partir des X experimentaux
C*****
COMMON /ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,RT,N,G(3,3)
COMMON/DLGAM/X(3,2),GAMMA(3,2)
COMMON/VALX/XX(3,2,20),XXX(3,2,20),BO(3,3)
COMMON/GCOEF/COEF1,COEF2,COEF3,DELT1,DELT2,DELT3
COMMON/POIDS/P11,P12,P21,SQMIN,SQMIN1
COMMON/ERR/LAPX(20),LAPXM,PREX,PREC
DIMENSION TITRE(12),GAMINF(3,3),CC(3,3),CT(3,3),PC(3,3),PT(3,3)
INTEGER P,Q,R
C*****
OPEN(4,FILE='PHI.DAT',STATUS='OLD',FORM='FORMATTED')
OPEN(7,FILE='KSI.DAT',STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
C*****
C lecture des donnees
C*****
90 READ(4,110),(TITRE(I),I=1,12)
110 FORMAT(12A6)
WRITE(7,111)(TITRE(I),I=1,12)
111 FORMAT(1H1,23X,12A6)
DO 11 I=1,3
READ(4,106) NOM(I),DMW(I)
106 FORMAT(A10,F8.2)
11 CONTINUE
WRITE(7,107)(NOM(I),DMW(I),I=1,3)
107 FORMAT(20X,3(2X,A10,2X,F8.2))
READ(4,101),T,NCUNIT,NL1,NL2,NL3
101 FORMAT(F8.6,4I3)
RT=1.98726*T
WRITE(7,151) T
151 FORMAT(20X,14HTEMPERATURE = ,10X,F8.2)
LAPXM=50
LAPCM=50
PREC=1.E-05
PREX=1.0E-5
TDC=T-273.15
N=3
WRITE(7,150) NL1,NL2,NL3
150 FORMAT(20X,17HLIGNES EQUILIBRE ,2X,I2,/,20X,7HPOINTS ,
19HISOTHERME,8H EXTRAIT,2X,I2,/,20X,7HPOINTS,
19HISOTHERME,9H RAFFINAT,2X,I2)
WRITE(7,112) LAPXM,LAPCM,PREX,PREC
112 FORMAT(15X,7HLAPXM= ,I3,2X,7HLAPCM= ,I3,2X,
16HPREX= ,F8.6,2X,6HPREC= ,F8.6)
NL2=NL2+NL1
NL3=NL3+NL2
IFRAC=0
WRITE(7,901)
901 FORMAT(30X,' POINTS EXPERIMENTAUX '///)
WRITE(7,102)
102 FORMAT(//,2X,'X(1,1)',5X,'X(2,1)',5X,'X(3,1)',5X,'X(1,2)',
15X,'X(2,2)',5X,'X(3,2)')

```

```

C*****
C  lecture des lignes d'equilibres et des points isothermes
C  NL1 premieres donnees  --lignes d'equilibres
C  NL2 suivantes         --points isothermes extrait
C  NL3 suivantes         --points isothermes raffinat
C*****
      DO 9 K=1,4
      READ(4,103)XX(1,1,K),XX(1,2,K),XX(1,3,K),XX(1,1,K),XX(1,2,K),
1XX(1,3,K)
      PRINT*,XX(1,1,K),XX(1,2,K),XX(1,3,K),XX(1,1,K),XX(1,2,K),
1XX(1,3,K)
203  FORMAT(6F8.4)
      IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 4
C*****
C  calcul des fractions molaires
C*****
      DO 130 P=1,2
      DO 130 I=1,N
      WRITE(7,104) XX(I,P,K)
130  PRINT*,XX(I,P,K)
104  FORMAT(3X,5HPOIDS,3X,F8.5,5(5X,F8.5))
      CALL SMOLE (IFRAC,NCUNIT,K)
      GO TO 9
4    BETAEX=XX(2,2,K)*XX(1,1,K)/(XX(2,1,K)*XX(1,2,K))
      WRITE(7,105) ((XX(I,P,K),I=1,N),P=1,2),BETA EX
105  FORMAT(1X,4HMOLE,1X,F7.5,5(1X,F7.5),2X,9HBETA EX= ,F5.2)
9    CONTINUE
C*****
C  lecture des poids et des parametres de restitution
C  XLIM=0  pas de restitution
C*****
      READ(4,120) P11,P12,P21,XLIM,PAS
120  FORMAT(3F8.1,2F8.4)
      WRITE(7,121) P11,P12,P21
121  FORMAT(10X,5HW11= ,F8.5,10X,5HW12= ,F8.5,10X,5HW21= ,F8.5)
C*****
C  lecture des parametres NRTL
C  ces parametres sont :
C      les parametres connus
C      les parametres estimes pour le binaire (II,JJ)
C*****
      WRITE(7,404)
404  FORMAT(8(/),10X,' PARAMETRES INITIAUX ')
5    DO 3 I=1,2
      JJ=I+1
      DO 3 J=JJ,3
      READ(4,200) CC(I,J),CC(J,I),PC(I,J),CT(I,J),CT(J,I),PT(I,J)
200  FORMAT(6F8.4)
      CA(I,J)=CC(I,J)+CT(I,J)*TDC
      CA(J,I)=CC(J,I)+CT(J,I)*TDC
      A(I,J)=PC(I,J)+PT(I,J)*TDC
      A(J,I)=A(I,J)
      WRITE(7,201) I,J,A(I,J),I,J,CA(I,J),J,I,CA(J,I)
201  FORMAT(10X,2HA( ,I2,1H, ,I2,3H)= ,F8.6,2X,3HCA( ,I2,1H, ,I2,3H)= ,
1F8.2,2X,3HCA( ,I2,1H, ,I2,3H)= ,F8.2)
3    CONTINUE

```

```

DO 6 I=1,3
A(I,I)=0.
CA(I,I)=0.
DO 6 J=1,3
TAU(I,J)=CA(I,J)/RT
G(I,J)=EXP(-A(I,J)*TAU(I,J))
6 CONTINUE
C*****
C organisation du calcul
C choix des parametres a calculer
C*****
10 READ(4,401) ICAL,INON,JNON,NPAR,IBIP,IPRE,JPRE,IBIP1
401 FORMAT(8I2)
DO 80 ITOP=1,ICAL
WRITE(7,400) ITOP
400 FORMAT(//////////4X,10(1H*),10X,' BOUCLE DE CALCUL NUMERO ',
12X,I2,10X,10(1H*))
DO 80 II=1,2
INT=II+2
DO 80 JJ=INT,3
IF((II.EQ.INON).AND.(JJ.EQ.JNOM)) GO TO 80
IF(IBIP-1) 2,1,2
1 IPRE=II
JPRE=JJ
IF(IBIP1.EQ.1) IBIP=0
2 CONTINUE
IF(NPAR.EQ.2) WRITE(7,109) II,JJ,JJ,II
109 FORMAT(14X,' PARAMETRES FITTES ',20X,3HCA(,I1,1H,,I1,1H),5X,
13HCA(,I1,1H,,I1,1H))
IF(NPAR.EQ.3) WRITE(7,113) II,JJ,II,JJ,JJ,II
113 FORMAT(14X,' PARAMETRES FITTES ',20X,2HA(,I1,1H,,I1,1H),5X,
13HCA(,I1,1H,,I1,1H),5X,3HCA(,I1,1H,,I1,1H))
40 CONTINUE
IT=0
KROUND=0
LAPC=0
KCOEF=0
20 CONTINUE
ITEST=0
C*****
C appel des sous programmes CXEQUI et CCOEF
C CXEQUI : calcul des lignes d'equilibres pour un jeu de parametres
C donnees.
C calcul de la fonction SQ
C*****
CALL CXEQUI(ITEST,KROUND,IT,NL1,NL2,NL3,LAPC,II,JJ,Q,R)
IF((LAPC.EQ.0).AND.(KROUND.EQ.1)) GO TO 64
IF(LAPC.EQ.0) GO TO 7
C*****
C test de fin de calcul pour SQ constant
C*****
IF(ABS(SQMIN-SQMIN1).LE.1.E-09) GO TO 63
7 SQMIN1=SQMIN
C*****
C CCOEF : recherche des increments des parametres qui rendent la
C fonction MINI.
C*****

```

```

CALL CCOEF(NPAR,LAPC,KCOEF,NL1,NL2,NL3,LAPCM,II,JJ,Q,R,ITEST)
IF(LAPC.EQ.4) GO TO 64
68  WRITE(7,900) II,JJ,A(II,JJ),II,JJ,CA(II,JJ),JJ,II,CA(JJ,II)
900  FORMAT(//,4X,2HA(,I1,1H,,I1,6H)INT=,F8.4,2X,3HCA(,I1,1H,,I1,
16H)INT=,F8.2,2X,3HCA(,I1,1H,,I1,6H)INT=,F8.2)
IF(ITOP.EQ.2) GO TO 64
LAPC=LAPC+1
IF(LAPC.EQ.LAPCM) GO TO 65
C*****
C  test de fin de calcul pour increments nuls
C*****
IF((ABS(DELT1/COEF1).GE.PREC).AND.(ABS(DELT2/COEF2).GE.PREC)
1.AND.(ABS(DELT3/COEF3).GE.PREC)) GO TO 64
GO TO 20
63  WRITE(7,402)
402  FORMAT(//,10X,10(1H*),15HSQ NE VARIE PAS,10(1H*))
64  CONTINUE
IFRAC=1
WRITE(7,303)
303  FORMAT(12X,6HX(1,1),4X,6HX(2,1),4X,6HX(3,1),4X,6HX(1,2),
14X,6HX(2,2),4X,6HX(3,2),5X,'DX11',6X,'DX21',6X,'DX31',6X,'DX12',
26X,'DX22',6X,'DX32')
DO 30 K=1,NL3
DX11=XXX(1,1,K)-XX(1,1,K)
DX21=XXX(2,1,K)-XX(2,1,K)
DX31=XXX(3,1,K)-XX(3,1,K)
DX12=XXX(1,2,K)-XX(1,2,K)
DX22=XXX(2,2,K)-XX(2,2,K)
DX32=XXX(3,2,K)-XX(3,2,K)
GO TO 30
C*****
C  impression des nouvelles lignes d'equilibres
C*****
17  IF(LAPX(K).GE.LAPXM) WRITE(7,321) K
321  FORMAT(20X,14H DIVERGENCE K=,I2)
30  WRITE(7,302)((XXX(I,P,K),I=1,3),P=1,2),DX11,DX21,DX31,DX12,DX22,DX32
302  FORMAT(1X,12(1X,F7.5))
IF(LAPC.LT.LAPCM) GO TO 66
65  WRITE(7,310) LAPC,A(1,3),CA(1,3),CA(3,1)
310  FORMAT(20X,'DIVERGENCE ',6HLAPC=,I3,8HA(1,3)=,F8.4,4HCA(1,
11H,,4H3)=,F8.2,4HCA(3,1H,,4H1)=,F8.2)
GO TO 67
66  WRITE(7,405)
405  FORMAT(///,15X,' NOUVEAUX PARAMETRES BINAIRE (II,JJ) ET LIGNE
1 RECALCULE ')
WRITE(7,301) LAPC,II,JJ,A(II,JJ),II,JJ,CA(II,JJ),JJ,II,CA(JJ,II)
301  FORMAT(///,5X,6HLAPC=,I2,2X,2HA(,I1,1H,,I1,3H)=,F7.4,
12X,3HCA(,I1,1H,,I1,3H)=,F8.2,2X,3HCA(,I1,1H,,I1,3H)=,F7.2,///)
DO 32 K=1,NL1
WRITE(7,207)
207  FORMAT(4X,28H PHASE EXTRAIT PILOTE LIGNES ,
13HD', 'EQUILIBRE')
WRITE(7,114) ((XXX(I,P,K),I=1,3),P=1,2)
114  FORMAT(4X,4HMOLE,2X,F8.5,5(2X,F8.5))
IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 32
CALL SMOLE(IFRAC,NCUNIT,K)

```

```

32  CONTINUE
    IF(NL2.EQ.NL1) GO TO 69
    NINT=NL1+1
    DO 33 K=NINT,NL2
    WRITE(7,208)
208  FORMAT(4X,'PHASE EXTRAIT PILOTE POINT ISOTHERME')
    WRITE(7,114)((XXX(I,P,K),I=1,3),P=1,2)
    IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 33
    CALL SMOLE(IFRAC,NCUNIT,K)
33  CONTINUE
69  IF(NL3.EQ.NL2) GO TO 67
    NINT=NL2+1
    DO 34 K=NINT,NL3
    WRITE(7,209)
209  FORMAT(4X,'PHASE RAFFINAT PILOTE POINT ISOTHERME')
    WRITE(7,114)((XXX(I,P,K),I=1,3),P=1,2)
    IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 34
    CALL SMOLE(IFRAC,NCUNIT,K)
34  CONTINUE
67  CONTINUE
C*****
C  calcul de la fonction Q du programme R9NRTL
C*****
    SSQ=0.
    DO 35 K=1,NL3
    DO 36 P=1,2
    DO 36 I=1,3
36  X(I,P)=XX(I,P,K)
    DO 37 P=1,2
    DO 37 I=1,3
37  CALL CGAMMA(I,P)
    DO 38 I=1,3
38  SSQ=SSQ+(ALOG(X(I,2)*GAMMA(I,2))-ALOG(X(I,1)*GAMMA(I,1)))*2
35  CONTINUE
    WRITE(7,403) SSQ
403  FORMAT(/,10X,22HFONCTION Q DE R9NRTL= ,2X,E12.5,///)
    IF(XLIM.EQ.0.) GO TO 79
C*****
C  restitution du diagramme a partir de la premiere ligne jusqu'a
C  X(2,2)=XLIM
C*****
    WRITE(7,125)
125  FORMAT(1H1,50X,' CALCUL DU DIAGRAMME ')
    IT=1
    Q=1
    R=2
    K=1
    IF(NCUNIT.EQ.0) GO TO 83
    IFRAC=2
    CALL SMOLE(IFRAC,NCUNIT,K)
83  CONTINUE
    DO 82 P=1,2
    DO 82 I=1,3
82  X(I,P)=XXX(I,P,1)
    SLOPE=XXX(2,2,1)/XXX(2,1,1)
70  CONTINUE
72  X(2,2)=X(2,2)+PAS

```

```

X(2,1)=X(2,2)/SLOPE
X(1,1)=1.-X(2,2)-X(1,2)
DO 71 P=1,2
DO 71 I=1,N
71 XXX(I,P,1)=X(I,P)
CALL CXEQUI(ITEST,KROUND,IT,NL1,NL2,NL3,LAPC,II,JJ,Q,R)
SLOPE=X(2,2)/X(2,1)
BETACA=X(2,2)*X(1,1)/(X(2,1)*X(1,2))
WRITE (7,204) ((X(I,P),I=1,3),P=1,2),BETACA
204 FORMAT(11X,4HMOLE,10X,F8.5,5(5X,F8.5),5X,10HBETA CAL= ,F8.2)
IFRAC=1
CALL SMOLE (IFRAC,NCUNIT,K)
IFRAC=2
CALL SMOLE(IFRAC,NCUNIT,K)
IF(X(2,2).LE.XLIM) GO TO 72
79 CONTINUE
DO 51 I=1,2
I1=I+1
DO 51 J=I1,N
GAMINF(I,J)=CA(J,I)/RT+CA(I,J)/RT/EXP(A(I,J)*CA(I,J)/RT)
GAMINF(I,J)=EXP(GAMINF(I,J))
WRITE(7,300)I,J,GAMINF(I,J)
300 FORMAT(20X,10HGAMMA INF(,I1,1H,,I1,3H)= ,E12.5)
GAMINF(J,I)=CA(I,J)/RT+CA(J,I)/RT/EXP(A(I,J)*
1CA(I,J)/RT)
GAMINF(J,I)=EXP(GAMINF(J,I))
WRITE(7,300) J,I,GAMINF(J,I)
51 CONTINUE
IF((IBIP1.EQ.0).AND.(IPRE.NE.0)) GO TO 124
IF(ITOP.EQ.2) GO TO 124
80 CONTINUE
124 READ(4,123) MARK
123 FORMAT(I2)
GO TO (81,90,5,10) MARK
81 STOP
END
C*****

SUBROUTINE CXEQUI(ITEST,KROUND,IT,NL1,NL2,NL3,LAPC,II,JJ,Q,R)
C*****
COMMON/ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,RT,N,G(3,3)
COMMON/DLGAM/X(3,2),GAMMA(3,2)
COMMON/VALX/XX(3,2,20),XXX(3,2,20),BO(3,3)
COMMON/GCOEF/COEF1,COEF2,COEF3,DELT1,DELT2,DELT3
COMMON/POIDS/P11,P12,P21,SQMIN,SQMIN1
COMMON/ERR/LAPX(20),LAPXM,PREX,PREC
COMMON/DER/D1111,D1121,D2111,D2121,D3111,D3121,D1212,D2212,D3212
DIMENSION AA(3,3),BB(3)
INTEGER P,Q,R
C*****
C calcul des lignes d'equilibre pour un jeu de parametres NRTL donne
C*****
W12=P12
KIN=1
KFIN=NL3
NXINC=3

```



M=1

```
C *****
C mise en mmoire de SQ
C *****
223 SQOLD=SQMIN
20 DO 21 K=KIN,KFIN
C *****
C test de debranchement en restitution IT=1
C *****
IF(IT.EQ.1) GO TO 29
DO 21 P=1,2
DO 21 I=1,N
21 XXX(I,P,K)=XX(I,P,K)
22 DO 23 K=KIN,KFIN
C *****
C definition de la phase pilote
C *****
IF(K.GT.NL2) GO TO 1
Q=1
R=2
GO TO 2
1 Q=2
R=1
2 CONTINUE
SAXO=0.
LAPX(K)=0
C *****
C lecteur des X intermediaires de calcul
C *****
DO 26 P=1,2
DO 26 I=1,N
26 X(I,P)=XXX(I,P,K)
GO TO 29
C *****
C mise en memoire des X
C *****
27 SUMX=0.
DO 28 P=1,2
DO 28 I=1,N
28 SUMX=SUMX+ABS(X(I,P)-XXX(I,P,K))
DO 34 P=1,2
DO 34 I=1,N
34 XXX(I,P,K)=X(I,P)
C *****
C calcul des derivies d(GAMMA)/d(X)coefficients des accroissements des X
C *****
29 CALL DERIV(Q,R)
DO 10 P=1,2
DO 10 I=1,N
10 CALL CGAMMA(I,P)
AA(1,1)=X(1,Q)*D1111+GAMMA(1,Q)
AA(1,2)=-X(1,R)*D1212-GAMMA(1,R)
AA(1,3)=X(1,Q)*D1121
AA(2,1)=X(2,Q)*D2111
AA(2,2)=-X(2,R)*D2212
AA(2,3)=X(2,Q)*D2121+GAMMA(2,Q)
```

```

AA(3,1)=X(3,Q)*D3111-GAMMA(3,Q)
AA(3,2)=-X(3,R)*D3212+GAMMA(3,R)
AA(3,3)=X(3,Q)*D3121-GAMMA(3,Q)
BB(1)=X(1,R)*GAMMA(1,R)-X(1,Q)*GAMMA(1,Q)
BB(2)=X(2,R)*GAMMA(2,R)-X(2,Q)*GAMMA(2,Q)
BB(3)=X(3,R)*GAMMA(3,R)-X(3,Q)*GAMMA(3,Q)

```

```

C*****
C test de sortie les differences d'activites sont nulles pour
C chaque constituant
C*****

```

```

IF( (ABS(BB(1)).LE.PREX).AND.(ABS(BB(2)).LE.PREX).AND.(ABS(BB(3)
1).LE.PREX) ) GO TO 24

```

```

SAX0=ABS(BB(1))+ABS(BB(2))+ABS(BB(3))

```

```

VX1=X(1,Q)

```

```

VX2=X(1,R)

```

```

VX3=X(2,Q)

```

```

CALL MATRIX(AA,NXINC,BB)

```

```

SAX1=SAX0

```

```

181 X(1,Q)=VX1+BB(1)

```

```

X(1,R)=VX2+BB(2)

```

```

X(2,Q)=VX3+BB(3)

```

```

X(3,Q)=1.-X(1,Q)-X(2,Q)

```

```

X(3,R)=1.-X(1,R)-X(2,R)

```

```

LAPX(K)=LAPX(K)+1

```

```

IF (LAPX(K).EQ.LAPXM) GO TO 24

```

```

SUMX=0.

```

```

DO 182 P=1,2

```

```

DO 182 I=1,N

```

```

182 CALL CGAMMA(I,P)

```

```

SAX0=0.

```

```

IX=0

```

```

DO 183 I=1,N

```

```

IF((X(I,Q).LT.0.).OR.(X(I,R).LT.0.)) IX=1

```

```

183 SAX0=SAX0+ABS(X(I,R)*GAMMA(I,R)-X(I,Q)*GAMMA(I,Q))

```

```

IF(IX.EQ.1) GO TO 184

```

```

IF(ABS(SAX0)-ABS(SAX1)) 27,184,184

```

```

C*****
C sous relaxation mathematique des accroissements des parametres NRTL
C*****

```

```

184 BB(1)=BB(1)/2.

```

```

BB(2)=BB(2)/2.

```

```

BB(3)=BB(3)/2.

```

```

GO TO 181

```

```

24 IF(IT.EQ.1) GO TO 41

```

```

*23 CONTINUE

```

```

C*****
C calcul de SQ pour les valeurs actuelles des parametres NRTL
C*****

```

```

SQ=0.

```

```

DO 220 K=KIN,KFIN

```

```

IF (K.GT.NL2) GO TO 3

```

```

Q=1

```

```

R=2

```

```

GO TO 4

```

```

3 Q=2

```

```

R=1

```

```

4      CONTINUE
      IF(K.GT.NL1) GO TO 5
      W11=P11
      W21=P21
      GO TO 6
5      W11=0.
      W21=0.
6      CONTINUE
220    SQ=SQ+W11*((XXX(1,Q,K)-XX(1,Q,K))**2)+W12*((XXX(1,R,K)-XX(1,R,K
1))**2)+W21*((XXX(2,Q,K)-XX(2,Q,K))**2)
      IF(SQ.LE.1.0E-7) KROUND=1
      IF(LAPC.GE.0) GO TO 40
      IF(SQ.LE.SQMIN) GO TO 40
      IF(((SQ-SQMIN)/SQMIN).LE.0.001) GO TO 40
C*****
C  sous relaxation mathematique des accroissements des parametres NRTL
C*****
221    DELT1=DELT1/5.
      DELT2=DELT2/5.
      DELT3=DELT3/5.
      A(II,JJ)=COEF3+DELT3
      CA(II,JJ)=COEF2+DELT2
      CA(JJ,II)=COEF1+DELT1
      A(JJ,II)=A(II,JJ)
      DO 222 I=1,N
      DO 222 J=1,N
      TAU(I,J)=CA(I,J)/RT
222    G(I,J)=EXP(-A(I,J)*TAU(I,J))
      WRITE(7,101) SQ
101    FORMAT(20X,4HSQ= ,E12.5)
      GO TO 223
40     SQMIN=SQ
      SQFIN=SQRT((SQMIN*10000.)/((W11+W12+W21)*FLOAT(NL1)+W12*FLOAT(
1NL3- NL1)))
      WRITE(7,100) SQFIN,II,JJ,A(II,JJ),CA(II,JJ),CA(JJ,II)
100    FORMAT(4X,7HSQFIN= ,E12.5,2X,4HII= ,I2,2X,4HJJ= ,I2,2X,
14HA(II,1H,,5HJJ)= ,F8.6,2X,5HCA(II,1H,,5HJJ)= ,F8.2,2X,
25HCA(JJ,1H,,5HII)= ,F8.2)
      WRITE(7,102)
102    FORMAT(4X,'CETTE FONCTION EST PONDEREE PAR LE NOMBRE DE POINTS'
1,'AFFECTES DE LEURS POIDS')
41     CONTINUE
      RETURN
      END
C*****
C  SUBROUTINE CCOEF(NPAR,LAPC,KCOEF,NL1,NL2,NL3,LAPCM,II,JJ,Q,R,ITEST)
1)
C*****
COMMON/ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,RT,N,G(3,3)
COMMON/DLGAM/X(3,2),GAMMA(3,2)
COMMON/VALX/XX(3,2,20),XXX(3,2,20),B0(3,3)
COMMON/GCOEF/COEF1,COEF2,COEF3,DELT1,DELT2,DELT3
COMMON/POIDS/P11,P12,P21,SQMIN,SQMIN1
COMMON/ERR/LAPX(20),LAPXM,PREX,PREC
COMMON/DER/D1111,D1121,D2111,D2121,D3111,D3121,D1212,D2212,D3212
DIMENSION DGAMA(3,2),DGAMC(3,2), TITRE(12),DGC1(3,2),DGC2

```

```

1(3,2),DXA(3,2,20),DXC1(3,2,20),DXC2(3,2,20),AA(3,3),BB(3)
INTEGER P,Q,R
C*****
C calcul des nouveaux parametres NRTL
C*****
W12=P12
KIN=1
KFIN=NL3
M=1
NDX=3
IN=II
JN=JJ
C*****
C calcul des derivies D(X)/D(A),D(X)/D(CA) a l'equilibre
C pour chaque ligne d'equilibre
C*****
DO 40 K=KIN,KFIN
C*****
C definition de la phase pilote
C*****
IF(K.GT.NL2) GO TO 2
Q=1
R=2
GO TO 3
2 Q=2
R=1
3 CONTINUE
DO 46 P=1,2
DO 46 I=1,N
X(I,P)=XXX(I,P,K)
46 CONTINUE
II=IN
JJ=JN
CALL DERIV(Q,R)
C*****
C calcul de W derivie de X par rapport a A
C*****
DO 43 P=1,2
DO 43 I=1,N
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
A(II,JJ)=A(II,JJ)+0.00001
G(II,JJ)=EXP(-A(II,JJ)*TAU(II,JJ))
G(JJ,II)=EXP(-A(II,JJ)*TAU(JJ,II))
CALL CGAMMA(I,P)
DGAMA(I,P)=(GAMMA(I,P)-CG)/0.00001
A(II,JJ)=A(II,JJ)-0.00001
G(JJ,II)=EXP(-A(II,JJ)*TAU(JJ,II))
G(II,JJ)=EXP(-A(II,JJ)*TAU(II,JJ))
43 CONTINUE
DO 20 P=1,2
DO 20 I=1,N
20 CALL CGAMMA(I,P)
C*****
C cefficints des D(X)/D(A)
C*****

```

```

AA(1,1)=D1111*XXX(1,Q,K)*GAMMA(1,Q)
AA(1,2)=-D1212*XXX(1,R,K)-GAMMA(1,R)
AA(1,3)=D1121*XXX(1,Q,K)
BB(1)=DGAMA(1,R)*XXX(1,R,K)-DGAMA(1,Q)*XXX(1,Q,K)
AA(2,1)=D2111*XXX(2,Q,K)
AA(2,2)=-D2212*XXX(2,R,K)
AA(2,3)=D2121*XXX(2,Q,K)+GAMMA(2,Q)
BB(2)=DGAMA(2,R)*XXX(2,R,K)-DGAMA(2,Q)*XXX(2,Q,K)
AA(3,1)=-GAMMA(3,Q)+XXX(3,Q,K)*D3111
AA(3,2)=GAMMA(3,R)-XXX(3,R,K)*D3212
AA(3,3)=-GAMMA(3,Q)+XXX(3,Q,K)*D3121
BB(3)=DGAMA(3,R)*XXX(3,R,K)-DGAMA(3,Q)*XXX(3,Q,K)
CALL MATRIX(AA,NDX,BB)
DXA(1,Q,K)=BB(1)
DXA(1,R,K)=BB(2)
DXA(2,Q,K)=BB(3)
DXA(2,R,K)=0.
DXA(3,Q,K)=1.-BB(1)-BB(3)
DXA(3,R,K)=1.-BB(2)
IP=0

```

```

C*****
C   coefficient des D(X)/D(A)
C*****

```

```

44 DO 45 P=1,2
   DO 45 I=1,N
   CG=CGAMMA(I,P)
   CA(II, JJ)=CA(II, JJ)+0.001
   TAU(II, JJ)=CA(II, JJ)/RT
   G(II, JJ)=EXP(-A(II, JJ)*TAU(II, JJ))
   CALL CGAMMA(I,P)
   DGAMC(I,P)=(GAMMA(I,P)-CG)/0.001
   CA(II, JJ)=CA(II, JJ)-0.001
   TAU(II, JJ)=CA(II, JJ)/RT
   G(II, JJ)=EXP(-A(II, JJ)*TAU(II, JJ))

```

```

45 CONTINUE
   DO 42 P=1,2
   DO 42 I=1,N
   CALL CGAMMA(I,P)
42 CONTINUE

```

```

AA(1,1)=D1111*XXX(1,Q,K)+GAMMA(1,Q)
AA(1,2)=-D1212*XXX(1,R,K)-GAMMA(1,R)
AA(1,3)=D1121*XXX(1,Q,K)
AA(2,1)=D2111*XXX(2,Q,K)
AA(2,2)=-D2212*XXX(2,R,K)
AA(2,3)=D2121*XXX(2,Q,K)+GAMMA(2,Q)
AA(3,1)=-GAMMA(3,Q)+XXX(3,Q,K)*D3111
AA(3,2)=GAMMA(3,R)-XXX(3,R,K)*D3212
AA(3,3)=-GAMMA(3,Q)+XXX(3,Q,K)*D3121
BB(1)=DGAMC(1,R)*XXX(1,R,K)-DGAMC(1,Q)*XXX(1,Q,K)
BB(2)=DGAMC(2,R)*XXX(2,R,K)-DGAMC(2,Q)*XXX(2,Q,K)
BB(3)=DGAMC(3,R)*XXX(3,R,K)-DGAMC(3,Q)*XXX(3,Q,K)
CALL MATRIX(AA,NDX,BB)
IF(IP.EQ.1) GO TO 55
DXC1(1,Q,K)=BB(1)
DXC1(1,R,K)=BB(2)
DXC1(2,Q,K)=BB(3)

```

```

DXC1(2,R,K)=0.
DXC1(3,Q,K)=1.-BB(1)-BB(3)
DXC1(3,R,K)=1.-BB(2)
IP=1
II=JN
JJ=IN

```

```

C*****
C   calcul pour CA(3,1) avec IP=1
C*****

```

```

55   DXC2(1,Q,K)=BB(1)
      DXC2(1,R,K)=BB(2)
      DXC2(2,Q,R)=BB(3)
      DXC2(2,R,K)=0.
      DXC2(3,Q,K)=1.-BB(1)-BB(3)
      DXC2(3,R,K)=1.-BB(2)

```

```

40   CONTINUE
      II=IN
      JJ=JN

```

```

C*****
C   calcul des coefficients du systeme lineaire donnant les accrois-
C   -sements des parametres
C*****

```

```

AA(1,1)=0.
AA(1,2)=0.
AA(1,3)=0.
AA(2,1)=0.
AA(2,2)=0.
AA(2,3)=0.
AA(3,1)=0.
AA(3,2)=0.
AA(3,3)=0.
BB(1)=0.
BB(2)=0.
BB(3)=0.

```

```

DO 61 K=KIN,KFIN
IF(K.GT.NL2) GO TO 4

```

```

Q=1
R=2
GO TO 5

```

```

4   Q=2
    R=1

```

```

5   CONTINUE
    IF(K.GT.NL1) GO TO 7

```

```

W11=P11
W21=P21
GO TO 8

```

```

7   W11=0.
    W21=0.

```

```

8   CONTINUE

```

```

BB(1)=BB(1)+W11*(XX(1,Q,K)-XXX(1,Q,K))*DXC2(1,Q,K
1)+W12*(XX(1,R,K)-XXX(1,R,K))*DXC2(1,R,K)+W21*(XX(2,Q,K
2)-XXX(2,Q,K))*DXC2(2,Q,K)
AA(1,1)=AA(1,1)+W11*(DXC2(1,Q,K)**2)+W12*(DXC2(1,R,K
1)**2)+W21*(DXC2(2,Q,K)**2)
AA(1,2)=AA(1,2)+W11*DXC2(1,Q,K)*DXC1(1,Q,K)+W12*DXC2
1(1,R,K)*DXC1(1,R,K)+W21*DXC2(2,Q,K)*DXC1(2,Q,K)

```

```

AA(1,3)=AA(1,3)+W11*DXC2(1,Q,K)*DXA(1,Q,K)+W12*DXC2(1,
1R,K)*DXA(1,R,K)+W21*DXC2(2,Q,K)*DXA(2,Q,K)
BB(2)=BB(2)+W11*(XX(1,Q,K)-XXX(1,Q,K))*DXC1(1,Q,K
1)+W12*(XX(1,R,K)-XXX(1,R,K))*DXC1(1,R,K)+W21*(XX(2,Q,K
2)-XXX(2,Q,K))*DXC1(2,Q,K)
AA(2,1)=AA(2,1)+W11*DXC1(1,Q,K)*DXC2(1,Q,K)+W12*
1DXC1(1,R,K)*DXC2(1,R,K)+W21*DXC1(2,Q,K)*DXC2(2,Q,K)
AA(2,2)=AA(2,2)+W11*(DXC1(1,Q,K)**2)+W12*
1(DXC1(1,R,K)**2)+W21*(DXC1(2,Q,K)**2)
AA(2,3)=AA(2,3)+W11*DXC1(1,Q,K)*DXA(1,Q,K)+W12*DXC1(1,R,K
2)*DXA(1,R,K)+W21*DXC1(2,Q,K)*DXA(2,Q,K)
BB(3)=BB(3)+W11*(XX(1,Q,K)-XXX(1,Q,K))*DXA(1,Q,K)+W12*(XX(1,R,K
1)-XXX(1,R,K))*DXA(1,R,K)+W12*(XX(2,Q,K)-XXX(2,Q,K))*DXA(2,Q,K)
AA(3,1)=AA(3,1)+W11*DXA(1,Q,K)*DXC2(1,Q,K
1)+W12*DXA(1,R,K)*DXC2(1,R,K)+W21*DXA(2,Q,K)*DXC2(2,Q,K)
AA(3,2)=AA(3,2)+W11*DXA(1,Q,K)*DXC1(1,Q,K)+W12*DXA(1,R,K
1)*DXC1(1,R,K)+W21*DXA(2,Q,K)*DXC1(2,Q,K)
AA(3,3)=AA(3,3)+W11*(DXA(1,Q,K)**2)+W12*(DXA(1,R,K
1)**2)+W21*(DXA(2,Q,K)**2)

```

61 CONTINUE

```

C*****
C mise en memoire des parametres pour la sous- relaxation
C*****
COEF3=A(II,JJ)
COEF2=CA(II,JJ)
COEF1=CA(JJ,II)
C*****
C calcul des increments des parametres
C*****
CALL MATRIX(AA,NPAR,BB)
C*****
C incrementations des parametres NRTL
C*****
IF(NPAR-3) 13,10,10
13 IF(NPAR-2) 12,11,11
10 A(II,JJ)=A(II,JJ)+BB(3)
11 CA(II,JJ)=CA(II,JJ)+BB(2)
12 CA(JJ,II)=CA(JJ,II)+BB(1)
A(JJ,II)=A(II,JJ)
IF(NPAR.LT.3) BB(3)=0.
IF(NPAR.LT.2) BB(2)=0.
C*****
C pour la sous-relaxation dans CXEQUI
C*****
DELTA1=BB(1)
DELTA2=BB(2)
DELTA3=BB(3)
50 DO 86 I=1,N
DO 86 J=1,N
TAU(I,J)=CA(I,J)/RT
86 G(I,J)=EXP(-A(I,J)*TAU(I,J))
C*****
C sous relaxation physique
C*****
IF((A(I,J).LT.0.).OR.(A(I,J).GT.1.)) GO TO 21
RETURN

```

```

21 DELT1=DELT1/2.
    DELT2=DELT2/2.
    DELT3=DELT3/2.
    A(II,JJ)=COEF3+DELT3
    CA(II,JJ)=COEF2+DELT2
    CA(JJ,II)=COEF1+DELT1
    A(JJ,II)=A(II,JJ)
    .
    END
C*****
C SUBROUTINE CGAMMA(I,P)
C*****
COMMON/ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,RT,N,G(3,3)
COMMON/DLGAM/X(3,2),GAMMA(3,2)
INTEGER P
C*****
C calcul de gamma NRTL
C*****
GAMMA(I,P)=0.
SG=0.
DO 1 K=1,N
1 SG=SG+G(K,I)*X(K,P)
DO 2 J=1,N
2 GAMMA(I,P)=GAMMA(I,P)+TAU(J,I)*G(J,I)*X(J,P)
GAMMA(I,P)=GAMMA(I,P)/SG
DO 3 J=1,N
SG=0.
SGT=0.
DO 4 K=1,N
4 SG=SG+G(K,J)*X(K,P)
DO 5 L=1,N
5 SGT=SGT+X(L,P)*TAU(L,J)*G(L,J)
3 GAMMA(I,P)=GAMMA(I,P)+X(J,P)*G(I,J)*(TAU(I,J)/SG-SGT/(SG**2))
GAMMA(I,P)=EXP(GAMMA(I,P))
RETURN
END
C*****
C SUBROUTINE DERIV(Q,R)
C*****
COMMON/DLGAM/X(3,2),GAMMA(3,2)
COMMON/DER/D1111,D1121,D2111,D2121,D3111,D3121,D1212,D2212,D3212
COMMON/ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,RT,N,G(3,3)
INTEGER P,Q,R
C*****
C calcul des derivees d(GAMMA)/d(X) par methode numerique
C*****
EPS=1.E-09
P=Q
I=1
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)

```



```

D1111=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
X(2,P)=X(2,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D1121=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(2,P)=X(2,P)-EPS
I=2
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D2111=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
X(2,P)=X(2,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D2121=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(2,P)=X(2,P)-EPS
I=3
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D3111=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
X(2,P)=X(2,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D3121=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(2,P)=X(2,P)-EPS
P=R
I=1
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D1212=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
I=2
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)

```

```

D2212=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
I=3
CALL CGAMMA(I,P)
CG=GAMMA(I,P)
X(3,P)=X(3,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
DGX3=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS
X(3,P)=X(3,P)-EPS
X(1,P)=X(1,P)+EPS
CALL CGAMMA(I,P)
D3212=(GAMMA(I,P)-CG)/EPS-DGX3
X(1,P)=X(1,P)-EPS
RETURN
END

```

C\*\*\*\*\*

SUBROUTINE MATRIX(A,N,B)

C\*\*\*\*\*

DIMENSION IV(3),A(3,3),B(3)

C\*\*\*\*\*

C ce sous programme resoud le systeme d'equation lineaire a  
C N inconnue DELTAC

C (A(I,J)\*DELTAC(I))=S(I)

C inversion de matrice par la methode de JORDAN

C en fin de calcul les DELTAC(I) solutions sont localises en B(I)

C\*\*\*\*\*

DO 1 J=1,N

1 IV(J)=0

DO 9 I=1,N

AMAX=0.

DO 4 J=1,N

IF(IV(J).EQ.1) GO TO 4

DO 4 K=1,N

IF(IV(K)-1) 2,4,10

2 IF(ABS(AMAX)-ABS(A(J,K))) 3,4,4

3 IR=J

IC=K

AMAX=A(J,K)

4 CONTINUE

IV(IC)=IV(IC)+1

IF(IR.EQ.IC) GO TO 6

DO 5 L=1,N

S=A(IR,L)

A(IR,L)=A(IC,L)

5 A(IC,L)=S

S=B(IR)

B(IR)=B(IC)

B(IC)=S

6 A(IC,IC)=1.

DO 7 L=1,N

IF(AMAX.NE.0) GOTO 7

AMAX=AMAX+0.0001

7 A(IC,L)=A(IC,L)/AMAX

B(IC)=B(IC)/AMAX

DO 9 M=1,N

```

IF(M.EQ.IC) GO TO 9
S=A(M,IC)
A(M,IC)=0.
DO 8 L=1,N
8 A(M,L)=A(M,L)-A(IC,L)*S
B(M)=B(M)-B(IC)*S
9 CONTINUE
10 RETURN
END
C*****
C SUBROUTINE SMOLE(IFRAC,INPU X,K)
C*****
COMMON/VALX/XX(3,2,20),XXX(3,2,20),BO(3,3)
COMMON/ATA/A(3,3),CA(3,3),TAU(3,3),NOM(3),DMW(3),T,PT,N,G(3,3)
C*****
C calcul fraction poids initiales en fraction moles
C*****
INTEGER P
IF((IFRAC.EQ.1).OR.(IFRAC.EQ.2)) GO TO 1
DO 5 P=1,2
SUMX=0.
PRINT*,SUMX
DO 3 I=1,N
XX(I,P,K)=XX(I,P,K)/DMW(I)
PRINT*, 'PAP=',XX(I,P,K)
SUMX=SUMX+XX(I,P,K)
3 PRINT*, 'SUMX=',SUMX
DO 5 I=1,N
5 XX(I,P,K)=XX(I,P,K)/SUMX
BETAEX=(XX(2,2,K)*XX(1,1,K))/(XX(2,1,K)*XX(1,2,K))
WRITE(7,100) ((XX(I,P,K),I=1,3),P=1,2),BETAEX
100 FORMAT(11X,4HMOLE,10X,F8.5,5(5X,F8.5),5X,9HBETAEX=,F6.2)
RETURN
C*****
C calcul fractions moles en fractions poids
C*****
1 CONTINUE
IF(IFRAC.EQ.2) GO TO 2
DO 6 P=1,2
SUMX=0.
DO 7 I=1,N
XXX(I,P,K)=XXX(I,P,K)*DMW(I)
7 SUMX=SUMX+XXX(I,P,K)
DO 6 I=1,N
6 XXX(I,P,K)=XXX(I,P,K)/SUMX
BETACA=(XXX(2,2,K)*XXX(1,1,K))/(XXX(2,1,K)*XXX(1,2,K))
WRITE(7,200) ((XXX(I,P,K),I=1,N),P=1,2)
200 FORMAT(10X,5HPOIDS,10X,F8.5,5(5X,F8.5))
GO TO 10
C*****
C calcul fractions poids en fractions moles
C*****
2 CONTINUE
DO 8 P=1,2
SUMX=0.
DO 9 I=1,N
XXX(I,P,K)=XXX(I,P,K)/DMW(I)

```

```

9   SUMX=SUMX+XXX(I,P,K)
    DO 8 I=1,N
8   XXX(I,P,K)=XXX(I,P,K)/SUMX
10  CONTINUE
    RETURN
    END

```

C\*\*\*\*\*  
C\*\*\*\*\*

```

#####
#                                     #
#           LES DONNEES DU PROGRAMME FLLTX           #
#                                     #
#####

```

```

    BEN  78.110
    PYR  79.100
    EAU  18.010
    298.15  1  4  0  0
0.8530000.1390000.0080000.0050000.0510000.094400
0.7110000.2700000.0190000.0070000.1220000.871000
0.6160000.3530000.0031000.0150000.2590000.072600
0.5780000.3840000.0380000.0370000.4170000.548000
      1      1      1      0      0
-41.20   52.53  0.30000      0      0      0
1663.67 3216.12  0.21566      0      0      0
-90.30 1615.70  0.59060      0      0      0
4 1 3 3 1 1 3 0
4

```

```

#####
#                                     #
#           LES RESULTATS DU PROGRAMME FLLTX           #
#                                     #
#####

```

1                    ELLTER BEN\_PYR\_EAU

78.11    BEN            79.10    PYR            18.010    EAU

```

    TEMPERATURE =            298.15
    LIGNES EQUILIBRE    4
    POINTS ISOTHERME EXTRAIT    0
    POINTS ISOTHERME RAFFINAT    0
    LAPXM= 50    LAPCM= 50    PREX= 0.000010    PREC= 0.000010

```

```

    POINTS EXPERIMENTAUX
    X(1,1)    X(2,1)    X(3,1)    X(1,2)    X(2,2)    X(3,2)
POID 0.85300 0.13900 0.00800 0.05000 0.05100 0.94400
POID 0.71100 0.27000 0.01900 0.00700 0.12200 0.87100
POID 0.61600 0.35300 0.03100 0.01500 0.25900 0.72600

```

POID 0.57800 0.38400 0.03800 0.03700 0.41700 0.54600  
W11=1.00000 W12=1.00000 W21=1.00000

PARAMETRES INITIAUX

A( 1, 2)= 0.30000 CA( 1, 2)= -41.20 CA( 2, 1)= 52.53  
A( 1, 3)= 0.21566 CA( 1, 3)= 1663.67 CA( 3, 1)= 3216.12  
A( 2, 3)= 0.59060 CA( 2, 3)= -90.30 CA( 3, 2)= 1615.70

NOUVEAUX PARAMETRES ET LIGNES RECALCULEES

A(1,3)=0.21683 CA(1,3)=1742.25 CA(3,1)=3556.65

PHASE EXTRAIT PILOTE LIGNES D' EQUILIBRE

POID 0.59457 0.18867 0.12188 0.06945 0.05100 0.87286

PHASE EXTRAIT PILOTE LIGNES D' EQUILIBRE

POID 0.59457 0.32284 0.08259 0.12954 0.12200 0.74845

PHASE EXTRAIT PILOTE LIGNES D' EQUILIBRE

POID 0.52698 0.34796 0.12516 0.22476 0.25900 0.51632

PHASE EXTRAIT PILOTE LIGNES D'EQUILIBRE

POID 0.47487 0.42522 0.09325 0.07607 0.41700 0.50693

FONCTION Q DE R9NRTL= 0.19370E+02

INF(3,1)= 0.19143E+03

GAMMA INF(2,3)= 0.33756E+01

GAMMA INF(3,2)= 0.43996E+01

C\*\*\*\*\*

MICROVAX>

MICROVAX>

IX  
e

```
1      PROGRAM R9NRTL
2      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
3      C*****
4      C      ce programme appelle les sous programmes CADER,REAR,LIGEQ,MATR
5      C      ce programme permet le calcul des parametre NRTL d'un diagramm
6      C      ternaire liquide -liquide a partir des lignes d'equilibre
7      C      ce programme permet de traiter au plus 10 ligne d'equilibre
8      C*****
9      COMMON NCUNIT,DMW(3),TAU(3,3),G(3,3),XD(3,2),NA,NN,COEFI,
10     1LAPMAX, EPSIL, XA(3,2,10),K,DSQ,TRX
11     COMMON/MX/NPAR,MP,AA(10,10),BB(10),NI,NV
12     COMMON/SD/X(3,2),VA(3,2),ZA(3,2),ALP(3),A(3),B(3),DFA(3,3,2),
13     1DFB(3,3,2),DFALP(3,3,2)
14     DIMENSION CA(3,3),PL(3,3),AS(3),BS(3),V(3,2,10),W(3,2,10),
15     1AC(3,2),AIL(3),F(3,10),XX(3,2,10),NOM(3),Z(3,2,10),TITRE(9),
16     2DF(3,9,10)
17     C*****
18     OPEN(7,FILE='EPSI.DAT',STATUS='OLD',FORM='FORMATTED')
19     OPEN(9,FILE='ETA.DAT',STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
20     C*****
21     C      lecture et impression des donnees du probleme
22     C*****
23     1      READ(7,100) (TITRE(I),I=1,9),IDENT
24     100    FORMAT(10A8)
25     DO 52 I=1,3
26     READ(7,101) DMW(I),NOM(I)
27     52    PRINT*,'DMW=',DMW(I),NOM(I),I
28     101    FORMAT(F8.3,A8)
29     READ(7,102) NQ,NCUNIT,T,ALPMIN,ALPMAX
```

```

32      DO 53 K=1,5
33      READ(7,104)XA(1,1,K),XA(2,1,K),XA(3,1,K),XA(1,2,K),XA(2,2,K),
34      1XA(3,2,K)
35      PRINT*,XA(1,1,K),XA(2,1,K),XA(3,1,K),XA(1,2,K),XA(2,2,K),
36      1XA(3,2,K)
37      104  FORMAT(6F8.6)
38      53   CONTINUE
39      WRITE(9,203) T,(I,NOM(I),DMW(I),I=1,3)
40      203  FORMAT(1H1//23X,32H RECHERCHE DES PARAMETRES NRTL A,
41      1F8.2,13H K DU MELANGE,/(40X,I1,2X,A8,6H PM = ,F6.2))
42      NN=3
43      NA=2
44      EPSIL=0.0001
45      LAPMAX=50
46      COE=0.95
47      RT=1.98726*T
48      C*****
****
49      C      transformation des compositions en fraction molaire
50      C*****
****
51      IF(NCUNIT.EQ.1) GO TO 3
52      DO 2 KK=1,NQ
53      DO 2 J=1,2
54      DO 2 I=1,3
55      2    XX(I,J,KK)=XA(I,J,KK)
56      GO TO 6
57      3    DO 5 KK=1,NQ
58      DO 5 J=1,2
59      S=0.
60      DO 4 I=1,3
61      4    S=S+XA(I,J,KK)/DMW(I)
62      DO 5 K=1,3
63      5    XX(K,J,KK)=XA(K,J,KK)/(S*DMW(K))
64      6    WRITE (9,204)
65      204  FORMAT(/20X,' PARAMETRES NRTL HYPOTHESES ')
66      C*****
****
67      C      lecture des parametres NRTL hypotheses
68      C*****
****
69      DO 7 I=1,2
70      J=I+1
71      DO 7 K=J,3
72      READ(7,104) CA(I,K),CA(K,I),PL(I,K)
73      PL(K,I)=PL(I,K)
74      7    WRITE (9,205) I,K,PL(I,K),I,K,CA(I,K),K,I,CA(K,I)
75      205  FORMAT(10X,6HALPHA(,I1,I1,2H)=,F8.5,5X,3HCA(,I1,I1,
76      12H)=,F10.2,5X,3HCA(,I1,I1,2H)=,F10.2)
77      DO 8 I=1,3
78      CA(I,I)=0.
79      DO 8 J=1,3
80      TAU(I,J)=CA(I,J)/RT
81      8    G(I,J)=EXP(-PL(I,J)*TAU(I,J))
82      C*****
****
83      C      lecture des variables codees precisant les calculs demandes

```

```

84 C*****
85 9 READ(7,103)NPAR,MP,NI,NV
86 103 FORMAT(4I4)
87 C*****
88 C debut du calcul
89 C*****
90 SQMIN=10.**7
91 LAP=1
92 LIP=LAP
93 KIF=LAP
94 COE=0.95
95 COEFI=COE
96 COEF=COE
97 IF(NPAR.EQ.0) GO TO 28
98 DO 10 J=1,2
99 KK=J+1
100 DO 10 K=KK,3
101 IG=J+K-2
102 ALP(IG)=PL(J,K)
103 A(IG)=TAU(J,K)
104 10 B(IG)=TAU(K,J)
105 C*****
106 C debut de la sequence iterative de minimalisation
107 C*****
108 11 DO 12 J=1,2
109 KK=J+1
110 DO 12 K=KK,3
111 IG=J+K-2
112 TAU(J,K)=A(IG)
113 TAU(K,J)=B(IG)
114 PL(J,K)=ALP(IG)
115 PL(K,J)=PL(J,K)
116 G(J,K)=EXP(-PL(J,K)*TAU(J,K))
117 12 G(K,J)=EXP(-PL(K,J)*TAU(K,J))
118 IF(KIF.EQ.0) GO TO 28
119 C*****
120 C calcul de la fonction SQ a minimaliser
121 C*****
122 SQ=0.
123 DO 16 K=1,NQ
124 DO 15 I=1,2
125 DO 14 N=1,3
126 V(N,I,K)=0.
127 W(N,I,K)=0.
128 DO 13 M=1,3
129 V(N,I,K)=V(N,I,K)+XX(M,I,K)*G(M,N)
130 13 W(N,I,K)=W(N,I,K)+XX(M,I,K)*G(M,N)*TAU(M,N)
131 Z(N,I,K)=W(N,I,K)/V(N,I,K)
132 14 AC(N,I)= DLOG(XX(N,I,K))+Z(N,I,K)
133 DO 15 L=1,3
134 DO 15 M=1,3

```



```

135 15 AC(L,I)=AC(L,I)+XX(M,I,K)*G(L,M)*(TAU(L,M)-Z(M,I,K))/V(M,I,K)
136 DO 16 N=1,3
137 F(N,K)=AC(N,1)-AC(N,2)
138 16 SQ=SQ+F(N,K)**2
139 DSQ=SQ-SQMIN
140 IF((ABS(DSQ)).LT.0.05) GO TO 28
141 C*****
142 C SQ a ete determinee une fois avec un ecart de 5% et autre avec 1%
143 C et ce par rapport a SQMIN(resultats imprimes sur listing dans
144 C*****
145 IF(SQMIN.GT.SQ) GO TO 18
146 COEF=0.5*COEF
147 LIP=LIP+1
148 IF(LIP.GT.5) GO TO 27
149 DO 17 I=1,3
150 A(I)=AS(I)+COEF*BB(I)
151 B(I)=BS(I)+COEF*BB(I+3)
152 17 ALP(I)=AIL(I)+COEF*BB(I+6)
153 GO TO 11
154 C*****
155 C test de sortie la variation de SQ est elle faible
156 C*****
157 18 IF((ABS(1.-SQ/SQMIN)).LT.0.01) GO TO 28
158 COEF=COEF/FLOAT(LIP)
159 IF(LIP.EQ.1) COEF=COE
160 COEFI=COEF
161 LIP=1
162 SQMIN=SQ
163 C*****
164 C calcul des AA(I,J) et des BB(I)
165 C*****
166 DO 20 K=1,NQ
167 DO 19 N=1,3
168 DO 19 I=1,2
169 VA(N,I)=V(N,I,K)
170 X(N,I)=XX(N,I,K)
171 19 ZA(N,I)=Z(N,I,K)
172 CALL CADER
173 DO 20 N=1,3
174 DO 20 I=1,3
175 DF(N,I,K)=DFA(N,I,1)-DFA(N,I,2)
176 DF(N,I+3,K)=DFB(N,I,1)-DFB(N,I,2)
177 20 DF(N,I+6,K)=DFALP(N,I,1)-DFALP(N,I,2)
178 DO 22 N=1,9
179 DO 21 L=1,9
180 21 AA(N,L)=0.
181 22 BB(N)=0.
182 DO 24 K=1,NQ
183 DO 24 N=1,3
184 DO 24 I=1,9
185 DO 23 J=1,9

```

```

186 23 AA(I,J)=AA(I,J)+DF(N,I,K)*DF(N,J,K)
187 24 BB(I)=BB(I)+F(N,K)*DF(N,I,K)
188 C*****
189 C calcul des accroissements a donner aux parametres
190 C*****
191 CALL REAR
192 DO 25 I=1,3
193 COEF=COEFI
194 AS(I)=A(I)
195 BS(I)=B(I)
196 AIL(I)=ALP(I)
197 A(I)=A(I)+COEF*BB(I)
198 CC A(I)=A(I)-COEF*BB(I)
199 B(I)=B(I)+COEF*BB(3+I)
200 CC B(I)=B(I)-COEF*BB(3+I)
201 25 ALP(I)=ALP(I)+COEF*BB(I+6)
202 C*****
203 C sous relaxation physique des parametres
204 C*****
205 KONT=0
206 37 KONT=KONT+1
207 IF(KONT.GT.5) GO TO 28
208 DO 34 I=1,3
209 34 IF((ALP(I).LT.ALPMIN).OR.(ALP(I).GT.ALPMAX)) GO TO 36
210 GO TO 38
211 36 COEF=0.5*COEF
212 DO 35 I=1,3
213 A(I)=AS(I)+COEF*BB(I)
214 B(I)=BS(I)+COEF*BB(I+3)
215 35 ALP(I)=AIL(I)+COEF*BB(I+6)
216 GO TO 37
217 38 COEF=COE
218 C*****
219 C test de sortie sur les accroissements des parametres
220 C*****
221 DO 26 I=1,9
222 26 IF(ABS(BB(I)).GT.EPSIL) GO TO 27
223 KIF=0
224 27 LIP=1
225 LAP=LAP+1
226 IF(LAP.GT.LAPMAX) GO TO 28
227 GO TO 11
228 C IF(LAP-LAPMAX)11,28,28
229 C*****
230 C fin de la sequence iterative de minimalisation
231 C impression des resultats
232 C*****
233 28 WRITE(9,200)
234 200 FORMAT(1H1, //20X, ' PARAMETRES NRTL OBTENUS ', //)
235 DO 30 I=1,2

```

```

236 J=1+1
237 DO 30 K=J,3
238 IF(LIP.NE.5) GO TO 29
239 IG=I+K-2
240 TAU(I,K)=AS(IG)
241 TAU(K,I)=BS(IG)
242 PL(I,K)=AIL(IG)
243 PL(K,I)=PL(I,K)
244 29 CA(I,K)=RT*TAU(I,K)
245 CA(K,I)=RT*TAU(K,I)
246 30 WRITE(9,205) I,K,PL(I,K),I,K,CA(I,K),K,I,CA(K,I)
247 WRITE(9,202) SQ,LAP,LIP
248 202 FORMAT(/20X,4HSQ= ,E15.8,10X,I3,' ITERATIONS' ,10X,6HLIP = ,I3

249 WRITE(9,201) IDENT
250 201 FORMAT(/20X,' LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTION ',A8/10X,1H*,
251 13HX(1,1H,,6H1) ,3HX(2,1H,,6H1) ,3HX(3,1H,,6H1) ,3HX(1
252 21H,,6H2) ,3HX(2,1H,,6H2) ,3HX(3,1H,,6H2) ,1H*)
253 C*****

254 C restitution des lignes d'equilibre avec les parametres determi
255 C par le minimum de la fonction SQ
256 C*****

257 DO 32 K=1,NQ
258 DO 31 J=1,2
259 DO 31 I=1,3
260 31 XD(I,J)=XX(I,J,K)
261 WRITE(9,208) ((XA(I,J,K),I=1,3),J=1,2)
262 208 FORMAT(/1H ,3HEXP,6F12.6)
263 32 CALL LIGEQ
264 READ(7,103) MARK
265 GO TO (1,6,9,33) MARK
266 33 PRINT*,MARK
267 STOP
268 END
269 C*****

270 SUBROUTINE CADER
271 C*****
272 IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
273 COMMON/SD/ X(3,2),V(3,2),Z(3,2),ALP(3),A(3),B(3),DFA(3,3,2),
274 1DFB(3,3,2),DFALP(3,3,2)
275 C*****

276 C ce sous programme calcul toutes les derivees de la fonction F
277 C par rapport aux parametres NRTL
278 C*****

279 S(I,J,K,KK,W,Y)=X(J,KK)/V(I,KK)*W*EXP(-ALP(K)*W)*((Z(I,KK)-W)
280 1-X(I,KK)/V(I,KK)*(2.*Z(I,KK)-W))+X(J,KK)/V(J,KK)*Y*
281 2EXP(-ALP(K)*Y)*(Z(J,KK)-Y)*(1.-2.*X(I,KK)/V(J,KK)*EXP(-ALP(K)*
282 Q(J,K,L,M,N,F,H,KK)=X(L,KK)*X(K,KK)*((B(J)/(V(L,KK)**2))*EXP(-

```

```

283 1ALP(J)*B(J))*EXP(-ALP(M)*F)*(B(J)+F-2.*Z(L, KK))+ (A(J)/
284 2(V(K, KK)**2))*EXP(-ALP(J)*A(J))*EXP(-ALP(N)*H)*(A(J)+H)-2.*
285 3Z(K, KK))
286 P(I, J, K, KK, C)=X(J, KK)/V(I, KK)*EXP(-ALP(K)*C)*((1.+ALP(K)
287 1*(Z(I, KK)-C))*(1.-X(I, KK)/V(I, KK))-ALP(K)*(X(I, KK)*Z(I, KK)/
288 2V(I, KK)))
289 R(I, J, K, L, M, AM, KK, D)=X(K, KK)*X(L, KK)/(V(L, KK)**2)
290 1*EXP(-ALP(J)*D)*EXP(-ALP(M)*AM)*(ALP(J)*(D+AM-2.*Z(L, KK))-1.)
291 U(I, J, K, KK, E)=X(J, KK)/V(J, KK)*EXP(-ALP(K)*E)*(ALP(K)*(Z(J, KK)-
292 1)*(1.-X(I, KK)/V(I, KK))*2.*EXP(-ALP(K)*E))+1.-X(I, KK)/
293 1V(J, KK)*EXP(-ALP(K)*E))
294 DO 1 KK=1, 2
295 DFA(1, 1, KK)=U(1, 2, 1, KK, A(1))
296 DFA(1, 2, KK)=U(1, 3, 2, KK, A(2))
297 DFA(1, 3, KK)=R(1, 3, 2, 3, 2, A(2), KK, A(3))
298 DFA(2, 1, KK)=P(2, 1, 1, KK, A(1))
299 DFA(2, 2, KK)=R(2, 2, 1, 3, 3, A(3), KK, A(2))
300 DFA(2, 3, KK)=U(2, 3, 3, KK, A(3))
301 DFA(3, 1, KK)=R(3, 1, 1, 2, 3, B(3), KK, A(1))
302 DFA(3, 2, KK)=P(3, 1, 2, KK, A(2))
303 DFA(3, 3, KK)=P(3, 2, 3, KK, A(3))
304 DFB(1, 1, KK)=P(1, 2, 1, KK, B(1))
305 DFB(1, 2, KK)=P(1, 3, 2, KK, B(2))
306 DFB(1, 3, KK)=R(1, 3, 3, 2, 1, A(1), KK, B(3))
307 DFB(2, 1, KK)=U(2, 1, 1, KK, B(1))
308 DFB(2, 2, KK)=R(2, 2, 3, 1, 1, B(1), KK, B(2))
309 DFB(2, 3, KK)=P(2, 3, 3, KK, B(3))
310 DFB(3, 1, KK)=R(3, 1, 2, 1, 2, B(2), KK, B(1))
311 DFB(3, 2, KK)=U(3, 1, 2, KK, B(2))
312 DFALP(2, 1, KK)=S(2, 1, 1, KK, A(1), B(1))
313 DFALP(3, 2, KK)=S(3, 1, 2, KK, A(2), B(2))
314 DFALP(3, 3, KK)=S(3, 2, 3, KK, A(3), B(3))
315 DFALP(1, 1, KK)=S(1, 2, 1, KK, B(1), A(1))
316 DFALP(1, 2, KK)=S(1, 3, 2, KK, B(2), A(2))
317 DFALP(2, 3, KK)=S(2, 3, 3, KK, B(3), A(3))
318 DFALP(1, 3, KK)=Q(3, 3, 2, 1, 2, A(1), A(2), KK)
319 DFALP(2, 2, KK)=Q(2, 3, 1, 1, 3, B(1), A(3), KK)
320 DFALP(3, 1, KK)=Q(1, 2, 1, 2, 3, B(2), B(3), KK)
321 1 DFB(3, 3, KK)=U(3, 2, 3, KK, B(3))
322 RETURN
323 END
324 C*****

325 SUBROUTINE REAR
326 C*****
327 IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
328 COMMON/MX/NPAR, MP, AA(10, 10), BB(10), NI, NV
329 C*****

330 C ce sous programme arrange la matrice des coefficients selon
331 C le nombre et la nature des parametres recherches
332 C on obtient une matrice carree de rang NPAR
333 C l'appel du sous programme MATRIX permet dans chaque cas de
334 C resoudre le systeme d'equations
335 C*****

```

```

336 C          TESTS          *          PARAMETRES  FIXES
337 C*****

338 C NPAR * MP * NI * NV * BINAIRE 1/2 * BINAIRE 1/3 * BINAIRE 2/3

339 C*****

340 C 0 * 0 * 0 * 0 * tous * tous * tous *
341 C 2 * 1 * 0 * 0 * alpha * tous * tous *
342 C 2 * 2 * 0 * 0 * tous * alpha * tous *
343 C 2 * 3 * 0 * 0 * tous * tous * alpha *
344 C 3 * 1 * 0 * 0 * aucun * tous * tous *
345 C 3 * 2 * 0 * 0 * tous * aucun * tous *
346 C 3 * 3 * 0 * 0 * tous * tous * aucun *
347 C 4 * 1 * 0 * 0 * alpha * alpha * tous *
348 C 4 * 2 * 0 * 0 * alpha * tous * alpha *
349 C 4 * 3 * 0 * 0 * tous * alpha * alpha *
350 C 6 * 0 * 0 * 0 * alpha * alpha * alpha *
351 C 6 * 1 * 0 * 0 * tous * aucun * aucun *
352 C 6 * 2 * 0 * 0 * aucun * tous * aucun *
353 C 6 * 3 * 0 * 0 * aucun * aucun * tous *
354 C 7 * 0 * 0 * 0 * aucun * alpha * alpha *
355 C 7 * 4 * 1 * 0 * alpha * alpha * aucun *
356 C 7 * 4 * 2 * 0 * alpha * aucun * alpha *
357 C 8 * 0 * 0 * 0 * aucun * aucun * alpha *
358 C 8 * 4 * 3 * 1 * aucun * alpha * aucun *
359 C 8 * 4 * 3 * 2 * alpha * aucun * aucun *
360 C 9 * 0 * 0 * 0 * aucun * aucun * aucun *
361 C*****

362 GO TO(20,22,76,21,20,20,20,20,20),NPAR
363 21 GO TO(1,1,7),MP
364 1 DO 2 K=1,9
365 2 AA(4-MP,K)=AA(4+MP,K)
366 BB(4-MP)=BB(4+MP)
367 DO 3 L=1,4
368 3 AA(L,4-MP)=AA(L,4+MP)
369 CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
370 DO 13 I=5,9
371 13 BB(I)=0.
372 BB(4+MP)=BB(4-MP)
373 BB(4-MP)=0.
374 RETURN
375 7 DO 8 K=1,9
376 AA(1,K)=AA(6,K)
377 8 AA(4,K)=AA(5,K)
378 BB(1)=BB(6)
379 BB(4)=BB(5)
380 DO 9 L=1,4
381 AA(L,4)=AA(L,5)
382 9 AA(L,1)=AA(L,6)
383 CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
384 BB(6)=BB(1)
385 BB(5)=BB(4)
386 BB(9)=0.
387 BB(8)=BB(9)
388 BB(7)=BB(8)
389 BB(4)=BB(7)

```

```

0      BB(1)=BB(4)
1      RETURN
2      76      DO 148 I=1,9
3              AA(1,I)=AA(MP,I)
4              AA(2,I)=AA(MP+3,I)
5      148     AA(3,I)=AA(MP+6,I)
6              BB(1) =BB(MP)
7              BB(2) =BB(MP+3)
8              BB(3) =BB(MP+6)
9              DO 149 J=1,3
0              AA(J,1)=AA(J,MP)
1              AA(J,2)=AA(J,MP+3)
2      149     AA(J,3)=AA(J,MP+6)
3              CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
4              BB(MP+6)=BB(3)
5              BB(MP+3)=BB(2)
6              BB(MP)=BB(1)
7              DO 150 J=1,9
8              IF((J.EQ.MP).OR.(J.EQ.MP+3).OR.(J.EQ.MP+6)) GO TO 150
9              BB(J)=0.
0      150     CONTINUE
1              RETURN
2      22      DO 23 K=1,9
3              AA(1,K)=AA(MP,K)
4      23      AA(2,K)=AA(MP+3,K)
5              BB(1)=BB(MP)
6              BB(2)=BB(MP+3)
7              DO 24 L=1,2
8              AA(L,1)=AA(L,MP)
9      24      AA(L,2)=AA(L,MP+3)
0              CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
1              BB(MP+3)=BB(2)
2              BB(MP)=BB(1)
3              DO 25 J=1,9
4              IF((J.EQ.MP).OR.(J.EQ.MP+3)) GO TO 25
5              BB(J)=0.
6      25      CONTINUE
7              RETURN
8      20      IF(MP.NE.0) GO TO 720
9              NA=NPAR+1
0              DO 71 I=NA,10
1      71      BB(I)=0.
2              CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
3              RETURN
4      720     GO TO (72,72,74,73) MP
5      72      DO 140 K=1,9
6              AA(MP,K)=AA(9,K)
7      140     AA(MP+3,K)=AA(9-MP,K)
8              BB(MP)=BB(9)
9              BB(MP+3)=BB(9-MP)
0              DO 141 L=1,6
1              AA(L,MP)=AA(L,9)
2      141     AA(L,MP+3)=AA(L,9-MP)
3              CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
4              BB(9) =BB(MP)
5              BB(9-MP)=BB(MP+3)
6              GO TO 999

```

```

447 74 DO 142 K=1,9
448 AA(3,K)=AA(8,K)
449 142 AA(6,K)=AA(7,K)
450 BB(3) =BB(8)
451 BB(6) =BB(7)
452 DO 143 L=1,6
453 AA(L,3)=AA(L,8)
454 143 AA(L,6)=AA(L,7)
455 CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
456 BB(8)=BB(3)
457 BB(7)=BB(6)
458 999 DO 1000 I=MP,9,3
459 1000 BB(I)=0.
460 RETURN
461 73 IF(NI.GT.2) GO TO 75
462 NB=10-NI
463 DO 144 K=1,9
464 144 AA(7,K)=AA(NB,K)
465 BB(7)=BB(NB)
466 DO 145 L=1,7
467 145 AA(L,7)=AA(L,NB)
468 CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
469 BB(NB) =BB(7)
470 BB(NI+7)=0.
471 BB(7) =BB(NI+7)
472 BB(NI+7)=0.
473 RETURN
474 75 NC=9-NV
475 DO 146 K=1,9
476 146 AA(NC,K)=AA(9,K)
477 BB(NC)=BB(9)
478 DO 147 L=1,8
479 147 AA(L,NC)=AA(L,9)
480 CALL MATRIX (AA,NPAR,BB)
481 BB(9)=BB(NC)
482 PRINT*,'BB(9)=' ,BB(9)
483 BB(NC)=0.
484 PRINT*,'execute REAR'
485 RETURN
486 END
487 C*****
488 SUBROUTINE LIGEQ
489 C*****
490 IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
491 COMMON NCUNIT,DMW(3),TAU(3,3),G(3,3),X(3,2),NA,NN,COEFI
492 1,LAPMAX,EPSIL,XX(3,2,10),KZ,DSQ,TRX
493 DIMENSION V(3,2),W(3,2),Z(3,2),DDQ(3,3,2),F(3),ERX(3,2)
494 1,ERW(3,2),DA(3,3,2),XI(3,2),A(10,10),B(10),WA(3,2),AC(3,2)
495 LAP=0
496 COEF=COEFI
497 C*****
498 C calcul des logarithmes des activites de chaque constituant dans
499 C chaque phase
500 C*****
501 102 DO 106 I=1,2

```

```

02      DO 104 N=1,NN
03      V(N,I)=0.0
04      W(N,I)=0.0
05      DO 105 M=1,NN
06      V(N,I)=V(N,I)+X(M,I)*G(M,N)
07 105   W(N,I)=W(N,I)+X(M,I)*G(M,N)*TAU(M,N)
08      Z(N,I)=W(N,I)/V(N,I)
09 104   AC(N,I)=DLOG(X(N,I))+Z(N,I)
10      DO 106 L=1,NN
11      DO 107 M=1,NN
12 107   AC(L,I)=AC(L,I)+X(M,I)*G(L,M)*(TAU(L,M)-Z(M,I))/V(M,I)
13 106   CONTINUE
14 C*****
15 C      calcul et test des fonctions F A resoudre
16 C      critere pour l'impression et la sortie = chaque difference de
17 C      logarithme d'activite est inferieure a EPSIL
18 C*****

19      DO 121 N=1,NN
20 121   F(N)=AC(N,1)-AC(N,2)
21      DO 610 N=1,NN
22 610   IF(ABS(F(N)).GT.EPSIL) GO TO 119
23 C*****
24 C      impression des resultats
25 C*****
26 778   IF (NCUNIT.EQ.1) GO TO 1000
27      DO 118 J=1,2
28      S=0.
29      DO 120 I=1,NN
30 120   S=S+X(I,J)*DMW(I)
31      DO 118 I=1,NN
32      WA(I,J)=X(I,J)*DMW(I)/S
33 118   ERW(I,J)=XX(I,J,KZ)-WA(I,J)
34      WRITE(9,204) ((WA(I,J),I=1,NN),J=1,2)
35 204   FORMAT(1X,'CAL',6(3X,F9.7))
36      WRITE(9,208) ((ERW(I,J),I=1,NN),J=1,2)
37 208   FORMAT(/4H ERR,6(3X,F9.7))
38      RETURN
39 1000  DO 7 J=1,2
40      DO 7 I=1,NN
41      7   ERX(I,J)=XX(I,J,KZ)-X(I,J)
42      WRITE(9,204) ((X(I,J),I=1,NN),J=1,2)
43      WRITE(9,208) ((ERX(I,J),I=1,NN),J=1,2)
44      RETURN
45 C*****

46 C      continuation de calcul iterative
47 C      calcul des derivees des fonctions F par rapport aux concentrati
48 C      des phases
49 C*****

50 119   DO 103 I=1,2
51      DO 108 L=1,NA
52      L1=L+1
53      DO 109 K=L1,NN
54      DDQ(L,K,I)=G(L,K)*(TAU(L,K)-Z(K,I))/V(K,I)+G(K,L)

```



```

55      1)*(TAU(K,L)-Z(L,I))/V(L,I)
56      DO 110 M=1,NN
57      110 DDQ(L,K,I)=DDQ(L,K,I)+X(M,I)*G(L,M)*G(K,M)/V(M,I)**2*
58      1(2.*Z(M,I)-(TAU(L,M)+TAU(K,M)))
59      109 DDQ(K,L,I)=DDQ(L,K,I)
60      108 CONTINUE
61      DO 111 L=1,NN
62      DDQ(L,L,I)=1./X(L,I)-2.*Z(L,I)/V(L,I)
63      DO 112 M=1,NN
64      112 DDQ(L,L,I)=DDQ(L,L,I)+X(M,I)*(G(L,M)/V(M,I))**2*2.*
65      1(Z(M,I)-TAU(L,M))
66      111 CONTINUE
67      DO 113 J=1,NN
68      DO 113 L=1,NA
69      113 DA(L,J,I)=DDQ(J,L,I)-DDQ(J,NN,I)
70      103 CONTINUE
71      LAP=LAP+1
72      IF(LAP.GT.LAPMAX) GO TO 48
73      C*****
74      C      calcul des coefficients permettant de trouver les increments d
75      C      variables dans la methode de NEWTON
76      C*****
77      143 DO 3010 I=1,NN
78      B(I)=ABS(F(I))
79      A(I,NN)=-DA(1,I,2)
80      DO 3010 J=1,NA
81      3010 A(I,J)=DA(J,I,1)
82      C*****
83      C      le sous programme MATRIX resout le systeme d'equations
84      C*****
85      CALL MATRIX(A,NN,B)
86      C*****
87      C      calcul des nouvelles valeurs des concentrations
88      C*****
89      3 DO 300 I=1,NA
90      NI(I,1)=X(I,1)
91      300 X(I,1)=X(I,1)+COEF*B(I)
92      NI(1,2)=X(1,2)
93      X(1,2)=X(1,2)+COEF*B(NN)
94      LIP=0
95      C*****
96      C      sous relaxation physique pour maintenir les X(I,J) dans
97      C      l'intervalle [0,1]
98      C*****
99      2 LIP=LIP+1
00      IF (LIP.GT.30) GO TO 211
01      C*****
*****

```

02  
ique  
03

C Avant la nouvelle iteration on verifie la proximite du point

C\*\*\*\*\*

) .AND. (X(L,J) .GT. 0.)) GO TO 778

145 COEF=0.9\*COEF

DO 1 I=1,NA

1 X(I,1)=XI(I,1)+COEF\*B(I)

X(1,2)=XI(1,2)+COEF\*B(NN)

GO TO 2

305 CONTINUE

303 CONTINUE

COEF=COEFI

C\*\*\*\*\*

C test proximite de point critique

C\*\*\*\*\*

211 IF (ABS(X(1,1)-X(1,2))-0.005) 210,102,102

210 IF (ABS(X(2,1)-X(2,2))-0.005) 149,102,102

149 WRITE(9,207)

207 FORMAT(///,10X,'PROXIMITE DU POINT CRITIQUE')

GO TO 778

48 WRITE(9,206) LAP

206 FORMAT(/50X,25HCETTE LIGNE D'EQUILLIBRE ,3HN'A,' PU ',  
1'ETRE CALCULEE','A LA',I3,'EME ITERATION')

RETURN

END

C\*\*\*\*\*

SUBROUTINE MATRIX

C\*\*\*\*\*

DIMENSION IV(10),A(10,10),B(10)

C\*\*\*\*\*

C ce sous programme resoud le systeme d'equation lineaires  
C a N inconnue DELTAC

(A(I,J)\*DELTAC(I))-S(I)

C inversion de matrice par la methode de JORDAN

C en fin de calcul les DELTAC(I) solutions sont localises  
C en B(I)

C\*\*\*\*\*

DO 1 J=1,N

1 IV(J)=0

DO 9 I=1,N

AMAX=0.

DO 4 J=1,N

IF(IV(J).EQ.1) GO TO 4

DO 4 K=1,N

IF(IV(K)-1) 2,4,10

2 IF(ABS(AMAX)-ABS(A(J,K))) 3,4,4

3 IR=J

IC=K

AMAX=A(J,K)

```

657 4 CONTINUE
658 IV(IC)=IV(IC)+1
659 IF(IR.EQ.IC) GO TO 8
660 DO 5 L=1,N
661 S=A(IR,L)
662 A(IR,L)=A(IC,L)
663 5 A(IC,L)=S
664 S=B(IR)
665 B(IR)=B(IC)
666 B(IC)=S
667 6 A(IC,IC)=1.
668 DO 7 L=1,N
669 7 A(IC,L)=A(IC,L)/AMAX
670 B(IC)=B(IC)/AMAX
671 DO 9 M=1,N
672 IF(M.EQ.IC) GO TO 9
673 S=A(M,IC)
674 A(M,IC)=0.
675 DO 8 L=1,N
676 8 A(M,L)=A(M,L)-A(IC,L)*S
677 B(M)=B(M)-B(IC)*S
678 9 CONTINUE
679 10 RETURN
680 END
681

```

C\*\*\*\*\*

682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709

```

#####
# DONNEES UTILISEES #
#####

```

DONNEES DU TERNIAIRE ETUDIE

POID

78	110	RENZENE				
79	100	PYRIDINE				
18	010	EAU				
5	1	298	150	.000000	.800000	
85	3000	.122000	.008000	.005000	.051000	.094400
711	300	.370000	.019000	.007000	.122000	.871000
578	000	.353000	.031000	.015000	.259000	.072600
504	000	.438000	.038000	.037000	.417000	.546000
41.20		52.53	.30000			
1663.65		3216.13	.21300			
-90.30		1615.70	.59060			
3	2	0	0			
4						

710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
MELANGE  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
53  
728  
13  
729  
70  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
53  
736  
12  
737  
70  
738  
739  
LIP = 2  
740  
741  
742  
743  
744  
094400  
745  
8808857  
746  
747  
7864857  
748  
749  
871000  
750  
9673567  
751

#####  
# RESULTATS OBTENUS #  
#####

RECHERCHE DES PARAMETRES NRTL A 298.15 K DU

1 ZENE PM = 78.11  
2 IDIN PM = 79.10  
3 EAU PM = 18.01

PARAMETRES NRTL HYPOTHESES

ALPHA(12)= 0.30000 CA(12)= -41.20 CA(21)= 5  
ALPHA(13)= 0.21300 CA(13)= 1663.65 CA(31)= 321  
ALPHA(23)= 0.59060 CA(23)= -90.30 CA(32)= 161

PARAMETRES NRTL OBTENUS

ALPHA(12)= 0.30000 CA(12)= -41.20 CA(21)= 5  
ALPHA(13)= 0.21566 CA(13)= 1663.67 CA(31)= 321  
ALPHA(23)= 0.59060 CA(23)= -90.30 CA(32)= 161

SQ= 0.31155863E+01 4 ITERATIONS

LES COMPOSITIONS SONT EN FRACTION

\*X(1,1) X(2,1) X(3,1) X(1,2) X(2,2) X(3,2)

EXP	0.853000	0.139000	0.008000	0.005000	0.051000	
CAL	0.8859510	0.8127171	0.6986681	0.0219227	0.1083565	0
ERR	-.0329510	-.6737171	-.6906681	-.0169227	-.0573565	-
EXP	0.711000	0.270000	0.019000	0.007000	0.122000	
CAL	0.6746080	0.2830095	0.0423824	0.0019141	0.0308507	0

52	ERR	0.0363920	-.0130095	-.0233824	0.0050859	0.0911493	-
63567							
53							
54	EXP	0.616000	0.353000	0.031000	0.015000	0.259000	
72600							
55	CAL	0.9580612	0.4783996	0.4364608	0.0790828	0.4367257	0
76608							
56							
57	ERR	-.3420612	-.1253996	-.4054608	-.0640828	-.1777257	-
50608							
58							
59	EXP	0.578000	0.384000	0.038000	0.037000	0.417000	
46000							
60	CAL	0.5237032	0.3449711	0.1313257	0.0236513	0.1461874	0
06772							
61							
62	ERR	0.0542968	0.0390289	-.0933257	0.0133487	0.2708126	-
46772							
63							
64	EXP	0.504000	0.438000	0.058000	0.098000	0.537000	
65000							
65	CAL	0.4820234	0.3700749	0.1479017	0.0574423	0.2398045	0
58776							
66							
67	ERR	0.0219766	0.0679251	-.0899017	0.0405577	0.2971955	-
08776							
68							
69							
70							

ROVAX>

#####  
# #  
# CONCLUSION #  
# #  
#####

## CONCLUSION GENERAL

---

L'objectif de notre travail consistait en application du modèle NRTL pour le calcul des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur de mélanges ternaire. Le calcul a été fait par l'adaptation de programmes exécutés sur CDC 6400 au VAX 220 du centre de calcul de l'école. Durant l'étape d'exécution de chaque programme, un compromis a dû être établi entre précision, nombre d'itérations. Dans le cas du calcul des équilibres liquide-vapeur nous remarquons que la précision des prédictions est de 90 % , de même ordre de grandeur que les résultats obtenus pour le binaires traités. Parmi les avantages obtenus, le modèle est utilisable pour la prédiction des enthalpies des phases liquide et vapeur. En ce qui concerne les équilibres liquide-liquide, nous remarquons que les deux programmes utilisés, dans ce cas (RNLRTL, FLTX) sont complémentaires.

De plus les données introduites jouent par leur nature et leur qualité, un rôle important dans la bonne ou mauvaise représentabilité <sup>algè</sup> équilibre liquide-liquide par le modèle.

Pour améliorer la procédure de représentation, il est plus pratique d'utiliser un seul programme qui sera d'une part doté de méthodes numériques rapidement convergentes et d'autres représentatif des valeurs expérimentales.

Nous suggérons de plus pour les travaux futurs l'insertion d'un sous programme de validation de modèle qui selon la fiabilité ou la non fiabilité orientera vers l'impression des résultats ou bien introduira une variante pour améliorer le programme et l'adapter aux données utilisées (voir annexe )

#####  
 # NOMENCLATURE #  
 #####

- $x_i$  : La fraction molaire de la phase liquide du constituant (i)  
 $y_i$  : La fraction molaire de la phase vapeur du constituant (i)  
 $K_i$  : Coefficient d'équilibre du constituant (i)  
 $\alpha$  : Volatilité  
 $T^l$  : Température de la phase liquide  
 $T^v$  : Température de la phase vapeur  
 $P^l$  : Pression de la phase liquide  
 $P^v$  : Pression de la phase vapeur  
 $\mu_i^l$  : Potentiel chimique de la phase liquide du constituant (i)  
 $\mu_i^v$  : Potentiel chimique de la phase vapeur  
 $f_i^v$  : La fugacité de la phase vapeur du constituant (i)  
 $P$  : Pression total  
 $\phi_i$  : Coefficient de fugacité de la phase vapeur du constituant  
 $\phi_i^l$  : Coefficient de fugacité de (i) à l'état pur dans la phase liquide.  
 $\gamma_i$  : Coefficient d'activité dans la phase liquide de (i)  
 $P_i^s$  : La tension de vapeur du constituant (i)  
 $B_i$  : Second coefficient de VIRIEL  
 $V_i^l$  : Le volume molaire du constituant (i) à l'état pur dans la phase liquide.  
 $H^b$  : Enthalpie de bulle.  
 $H^r$  : Enthalpie de rosée.  
 $P^b$  : Pression de bulle.  
 $P^r$  : Pression de rosée  
 $V^E$  : Volume d'excès  
 $H^E$  : Enthalpie d'excès  
 $A_i$  : Paramètre NRTL  
 $G_i$  : Enthalpie de GIBBS molaire d'excès  
 $q_i$  : Paramètre ajustable NRTL  
 $\theta_i$  : La fraction d'aire moyenne  
 $\phi_i$  : La fraction moyenne de ségement  
 $g_i$  : Paramètre d'enthalpie libre  
 $\alpha_i$  : Paramètre NRTL (caractérise l'environnement de la molécule)  
 $\Delta h_i$  : Variation d'enthalpie libre  
 $v_i$  : Volume molaire  
 $\omega$  : Facteur acentrique  
 $T_c$  : Température critique  
 $P_c$  : Pression critique  
 $T_{r,i}$  : Température réduite du constituant (i)  
 $\mu_i^*$  : Le moment dipolaire réduit du constituant (i)  
 $v_i^s$  : Volume molaire du constituant (i) liquide à saturation.  
 $h_i^v$  : Enthalpie molaire dans la phase vapeur.  
 $h_i^s$  : Enthalpie de RIHANI  
 $h_i^l$  : Enthalpie dans la phase liquide  
 $\rho_i$  : Coefficient de pondération individuel.  
 $\Pi_i$  : Coefficient de pondération caractéristique de Y



$\beta_i$  : Coefficient de pondération individuel.  
 $\Gamma_i$  : Coefficient de pondération caractéristique de Y  
 $p_i^s$  : Pression de vapeur saturante.  
 $\lambda$  : Facteur d'optimisation.  
 $V_i^0$  : volume molaire idéal partiel  
 $V_i$  : Volume molaire du constituant (i) pur  
 $H_i^0$  : Enthalpie molaire idéal partiel  
 $H_i$  : Enthalpie molaire du constituant (i) pur  
 $r_i$  : Paramètre de structure du constituant pur  
 $l_i$  : Longueur des liaisons  
 $q_i$  : Paramètre de structure du constituant pur  
 $Z$  : Nombre de coordinations  $Z_6[6,12]$

\*\*\*\*\*  
 \*NOMENCLATURE UTILISEE DANS LE PROGRAMME ELV \*  
 \*\*\*\*\*

\*Nomenclature des donnees

\*\*\*\*\*

TITLE: titre general du probleme.

NCOMP: nombre de constituants.

DMW(I):masse molaire du constituant I (g/mole).

NOM(I):nom du constituant I.

TCRIT(I,I):temperature critique du constituant,  $T_{ci}$ .

PCRIT(I,I):pression critique du constituant I(atm),  $P_{ci}$ .

VCRIT(I,I):volume critique du constituant I(cm<sup>3</sup>/mole),  $V_{ci}$ .

OMEGA(I):facteur acentrique du constituant I, sans dimension,  $\omega_i$ .

OMEGA(I):facteur acentrique de l'homomorphe du constituant I si celui ci est un corps polaire sans dimension,  $\omega_i^*$ .

DIPOLE(I):moment dipolaire du constituant I (debyes),  $\mu_i$ .

ETA(I):coefficient d'association de la correlation d'Oconnell, sans dimension,  $\eta_i$ .

T1,T2,T3 :trois temperature (K).

V1,V2,V3 :les volumes liquides molaires correspondants(cm<sup>3</sup>/mole).

CPSAT(I,J): coefficient donnant la tension de vapeur du constituant I en fonction de la temperature.

\_si CPSAT(I,6)<999 Equation de RIEDEL( .12 ).

\_si CPSAT(I,6)> 999 Equation d'ANTOINE ( .12 ).

\_si CPSAT(I,1)=0 correlation de PITZER(1961),  $(P_i^s/P_{ci}) = f(T/T_{ci}, \omega_i)$  incorpor

u

sous programme BFRGT2.

CHIDAL(I,J):coefficient d'equation (I,41) donnant l'enthalpie molaire ideale du constituant I en fonction de la temperature(CHIDAL(I,J)= $C_{ij}^h$ , CHIDAL(I,6)= $\delta_{ij}$ ).

DEVK(I,J):generalement zero permet de la formule(I,14)qui devient:

$$T_{ci} = (T_i T_{cj})^{(1 - K_{ij})}$$

avec DEVK(I,J)= $K_{ij}$ .

CC(I,J),CC(J,I):valeurs determinees par le programme NRTL des parametres  $C_{ij}^c$  (cal/mole).

PC(I,J):de meme,  $\alpha_{ij}$ , sans dimension.

CT(I,J),CT(J,I):de meme,  $C_{ij}^t$  et  $C_{ji}^t$  (cal/mole/K).

PT(I,J):de meme,  $T_{ij}^p$  (K). ( $K^{-1}$ )

NCUNIT :variable codee precisant l'unité des concentrations des données

F(I) :nombre de moles ou masse du constituant I dans la charge

NPUNIT:variable codee precisant l'unité de pression des données

NTUNIT:de meme, unité de temperature.

P,T0:pression et temperature de l'equilibre ou pression et temperature initiales de l'alimentation pour le calcul d'une detente isenthalpique.

VO: quantiti vaporisee(moles)

ICOD:variable codee precisant le type de calcul demande.

ICOD	! variables lues	! calcul demande	!
0	! P,T0,PH	! Detente isenthalpique de l'etat P,T0---	PH
1	! P	! Temperature d'ebullition sous la pression P	!
2	! P	! Temperature de rosie sous la pression P	!
3	! P	! Temperature d'ebullition et de rosie a P	!
4	! P,T0	! Equilibre liquide vapeur a P et T0	!
5	! P,VO	! Equilibre liquide vapeur a P et VO	!

6 ! T0 ! Pression d'ebullition a la temperature T0 !  
 7 ! T0 ! Pression de rosée a la temperature T0 !  
 8 ! T0,V0 ! Equilibre liquide-vapeur a la temperature !  
 ! ! T0 et V0 !

-----  
 MARQUE :variable codée permettant l'arrêt du calcul sur le traitement de nouvelle données selon le code indique dans les commentaires du programme ELV.

NOMENCLATURE D'AUTRE VARIABLES DU PROGRAMME

-----  
 B(I,J) :Second coefficient du VIRIEL  $B_{ij}$  (cm<sup>3</sup>/mole)  
 BMIX :Second coefficient du VIRIEL d'un mélange gazeux  $B^M$  (cm<sup>3</sup>/mole)  
 DBDT(I,J):Dérivée par rapport a la temperature  $\frac{dB_{ij}}{dT}$  (cm<sup>3</sup>/mole/K)  
 DPSAT (J):de meme  $\frac{dP_i^s}{dT}$  (atm/K)  
 E :Fonction a annuler pour résoudre un probleme d'équilibre E (T ou P)  
 F(I):Nombre de moles du constituant I dans l'alimentation  $F_i$   
 FUGAC(I) : Fugacité du constituant  $f_i$   
 HBULLE :Enthalpie d'un mélange  
 HCAL:Enthalpie total d'un mélange en équilibre thermodynamique a T ,P(CAL)  
 HE:Enthalpie molaire du mélange  $h^m$  (cal /mole)  
 HLM:Enthalpie molaire d'une phase liquide  $h^L$  (cal/mole)  
 HIDAL :Enthalpie molaire d'un mélange pour P =0 ,  $\sum x_i h_i^s$  (cal/mol)  
 HROSEE:Enthalpie d'un mélange a sa temperature de rosée (cal)  
 HVM:Enthalpie molaire d'une phase vapeur  $h^V$  (cal/mole)  
 II:variable codée spécifiant le calcul en cours  
 K(I):Coefficient d'équilibre du constituant I  $K_i$  ,sans dimension.  
 L:Nombre de moles de la phase liquide L (moles)  
 P:pression ,P (atm)  
 PHI(I):Coefficient de fugacité en phase vapeur du constituant I,  $\phi_i$  , sans dimension .  
 POYNT(I):Correction de POYNTING ,  $\exp\left(\frac{P_i^s - P}{RT}\right)$  sans dimension .  
 PSAT (I):Tension de vapeur du constituant I ,  $P_i^s$  (atm)  
 S: Fonction  $\sum x_i - \sum y_i W$   
 SF:Nobre totale de moles de l'alimentation ,  $F_i$  (MOLES)  
 SUMX:Fonction  $\sum x_i$  .  
 SUMY:Fonction  $\sum y_i$  .  
 T :Temperature T (K)  
 TBULLE:Temperature d'ebullition d'un mélange (K)  
 TROSEE:Temperature de rosée d'un mélange (K)  
 V ou V0:Nombre total de moles en phase vapeur V (moles)  
 VLIQ(I):Volume molaire du constituant I a l'etat liquide  $v_i^L$  (cm<sup>3</sup>/mole)  
 VLM:Volume molaire d'un mélange a l'etat liquide (cm<sup>3</sup>/mole)  
 VMIX:Volume molaire d'un mélange a l'etat vapeur (cm<sup>3</sup>/mole)  
 X(I):Fraction molaire d'un constituant I en phase liquide  $x_i$  .  
 Y(I):De meme , en phase vapeur  $y_i$  .  
 Z(I):De meme , dans l'alimentation  $z_i$  .  
 MICROVAX>

\*\*\*\*\*  
 \* NOMENCLATURE UTILISEE DANS FLLTX\*  
 \*\*\*\*\*

Nomenclature des donnees

\*\*\*\*\*

TITRE: titre du probleme.

NOM: nom du constituant I.

DMW: poids moleculaire du constituant I.

T: temperature en K.

NCUNIT: variable codee precisant l' unite de concentration des donnees:

\_0 fraction molaires

\_1 fraction ponderales

NL1: nombre de lignes d'equilibre.

NL2: nombre de points de l'isotherme en phase extrait.

NL3: nombre de points de l'isotherme en phase raffinat

XX(I,J,K): fraction molaire du constituant I dans la phase J pour la ligne d'equilibre K,  $x_i^{(j)}$ .

P11,P12,P13: poids attribues respectivement  $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, \rho_1, \rho_2, \rho_3$ .

XLIM: borne superieur de  $x_i^{(j)}$  dans le calcul du diagramme.

PAS: pas de variation de  $x_i^{(j)}$  dans le diagramme.

CC(I,J): parametre  $C_{ij}$  (cal/mole).

CT(I,J): parametre  $C_{ij}^T$  (cal/mole/OC).

PC(I,J): parametre  $a_{ij}$ , sans dimension.

PT(I,J): parametre  $\alpha_{ij}$ , sans dimension.

ICAL: nombre 1-2, 1-3, 2-3

IBIP: variable codee qui en prenant la valeur 1; indique qu'il faut commencer par le binaire IPRE, JPRE.

IPRE, JPRE: binaire designe par IBIP.

IBIP1: si IBIP=0; il faut se limiter au calcul des parametres relatifs au systeme binaire designe par IBIP=1.

MARK: variable codee permettant arret ou poursuite des calculs (meme valeurs avec meme signification que dans R9NRTL)

\*\*\*\*\*

Nomenclature des principales variables

\*\*\*\*\*

A(I,J): parametre  $a_{ij}$ .

CA(I,J): parametre  $c_{ij}$ .

D1111, D1121, ... DIJKL: derivee du coefficient d'activite du constituant I dans la phase J par rapport au parametre  $\partial \gamma_i^{(j)} / \partial x_n^{(k)}, \partial \gamma_i^{(j)} / \partial x_n^{(l)}, \dots, \partial \gamma_i^{(j)} / \partial x_n^{(p)}$

DGAMMA(I,P): derivee du coefficient d'activite du constituant K dans la phase L;

$\alpha_{en}, \partial \gamma_i^{(p)} / \partial \alpha_{en}$

DGAMMC(I,P): de meme par rapport a un parametre  $c_{en} \frac{\partial \gamma_i^{(p)}}{\partial c_{en}}$  ou  $c_{nl} \frac{\partial \gamma_i^{(p)}}{\partial c_{nl}}$ .

DXA(I,P,K): derivee de la fraction molaire calculee du constituant I dans la phase P pour la ligne d'equilibre K, par rapport au parametre  $\alpha \frac{\partial x_{ik}^{(p)}}{\partial \alpha_{en}}$

DXC1(I,P,K): de meme, par rapport au parametre  $c_{en} \frac{\partial x_{ik}^{(p)}}{\partial c_{en}}$

DXC2(I,P,K): de meme par rapport au parametre  $c_{nl} \frac{\partial x_{ik}^{(p)}}{\partial c_{nl}}$

GAMMA(I,P): coefficient d'activite du constituant I dans la phase P,  $\gamma_i^{(p)}$ .

G(I,J): quantite exp(  $\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}$  ,  $G_{ij}$  , sans dimension.

P11,P12,P13: coefficients de ponderation  $f_1, f_2, f_3$  , sans dimension.

TAU(I,J): quantite  $\tau_{ij} = \frac{c_{ij}}{RT}$  , sans dimension.

X(I,J): fraction molaire du constituant I dans la phase J,  $x_i^{(j)}$ .

XX(I,J,K): de meme, valeur experimentale pour la ligne d'equilibre K,  $(x_i^{(j)})^{exp}$ .

XXX(I,J,K): de meme, valeur calculee corespondante,  $(x_i^{(j)})^{calc}$ .

W11,W21,W12: coefficient de ponderation;  $f_1, f_2, f_3$  , sans dimension.

\*\*\*\*\*

MICROVAX>

\*\*\*\*\*  
 \* NOMENCLATURE UTILISEE DANS R9NRTL \*  
 \*\*\*\*\*

\*Nomenclature des donnees

\*\*\*\*\*

TITRE: titre du probleme a resoudre.  
 IDENT: mot alphanumérique indiquant l'unité de concentration.  
 DMW(I): poids moléculaire du constituant I (g/mole).  
 NOM(I): nom du constituant I.  
 NP: nombre de lignes d'équilibre à traiter.  
 NCUNIT: variable codée indiquant l'unité de concentration 0 pour fraction molaire  
 1 fraction pondérale.  
 T: température d'équilibre (K).  
 ALPMIN: borne inférieure des coefficients  $\alpha_{ij}$ , sans dimension.  
 ALPMAX: borne supérieure des coefficients  $\alpha_{ij}$ , sans dimension.  
 CA(I,J): paramètre C à la température T (cal/mole).  
 PL(I,J): paramètre à la température T, sans dimension.  
 XA(I,J,K): fraction pondérale du constituant I dans la phase J pour la ligne d'équilibre K,  $x_i^j$ .  
 NPAR: nombre de paramètres à rechercher.  
 MP, NI, NV: variables codées précisant la nature des paramètres recherchés (voir sous programme REAR).  
 MARK: test de fin de calcul.  
 \_mark=1 nouveau problème.  
 \_mark=2 même problème nouveaux paramètres NRTL hypothèses.  
 \_mark=3 même problème, nouveau choix de paramètres à rechercher.  
 \_mark=4 sortie du programme.

\*\*\*\*\*  
 \*Nomenclature des variables principales de R9NRTL  
 \*\*\*\*\*

A(I): grandeur  $Z_{jk} = C_{jk}/RT$ ,  $I = j+k-2$  avec  $j < k$ .  
 AA(I,K): coefficient des inconnues du système d'équations linéaires ( ),  $A_{ik}$ .  
 AC(I,J): grandeur  $\log(a_i^j)$ .  
 ALP(I): grandeur  $\alpha_{ijk}$ ,  $I = i+j-2$  avec  $j > k$ .  
 B(I): grandeur  $Z_{jk}$ ,  $I = j+k-2$  avec  $j > k$ .  
 BB(K): terme constant B du système d'équations linéaires ( ) avant l'appel du sous programme MATRIX, après l'appel,  $\Delta C_k$  des inconnues du système linéaire.  
 DFA(I,J,K):  $\partial \ln a_i^j / \partial A(I)$ .  
 DFB(I,J,K):  $\partial \ln a_i^j / \partial B(I)$ .  
 DFALP(I,J,K):  $\partial \ln a_i^j / \partial ALP(I)$ .  
 EPSIL: précision requise sur les accroissements des paramètres.  
 F(N,K): écart calculé entre les logarithmes d'activité du constituant N dans les deux phases liquides pour la ligne d'équilibre K, sans dimension,  $F_{nk}^c$ .  
 DF(I,J,K): dérivée de la fonction  $F_{nk}^c$  par rapport aux neuf variables :  
 \_A(I),  $I = 1, 3$  si  $J = 1, 3$ .  
 \_B(I),  $I = 1, 3$  si  $J = 4, 6$ .  
 \_ALP(I),  $I = 1, 3$  si  $J = 7, 9$ .  
 G(I,J): grandeur sans dimension :  $\exp(-\sum_{ij} C_{ij}/RT)$ ,  $C_{ij}$ .  
 KONT: nombre de sous-relaxations "physiques" au cours d'une séquence itérative.  
 KIF: variable codée indiquant si l'on a obtenu la solution du problème:  
 :\_0 impression des résultats.  
 :\_1 on continue les itérations.

LAPMAX: nombre d'iterations maximal.

LAP: nombre d'iteration

LIP: nombre de sous relaxations "mathématiques" au cours d'une séquence iterative

TAU(I,J): grandeur sans dimension  $\tau_{ij} = C_{ij}/RT$ .

SQ: fonction à minimaliser, sans dimension, S.

SQMIN: valeur la plus basse déjà obtenue de la fonction S.

\*\*\*\*\*  
\*Nomenclature des variables principales particulières du sous programme LIGES

\*\*\*\*\*  
A(I,K): coefficient des inconnues du système d'équation linéaire ( ),  $A_{ik}$

B(K): terme constant  $B_k$  du système d'équations à résoudre, avant l'appel du sous programme MATRIX. Après l'appel, incrément  $\Delta x_k$ .

AC(I,J):  $w_j a_{ij}^{(k)}$

DA(I,J,K):  $F_{jk} / \partial x_i^{(k)}$

EPSIL: précision requise sur les grandeurs F(I).

ERX(I,J): différence des fractions molaires expérimentales et calculées du constituant I dans la phase J.

ERW(I,J): différence des fractions IP: nombre de sous relaxations

WA(I,J): fraction pondérale calculée du constituant I dans la phase J.

\*\*\*\*\*  
MICROVAX>

#####  
 #  
 # BIBLIOGRAPHIE #  
 #  
 #####

- (1) -J.P.COURRIOU,  
 ED.technique de l'ingénieur (J 1025) 6-85
- (2) -J.M PRAUSNITZ , T.K SHERWOOD ,R.C REID  
 "The properties of gases and liquids",  
 thirds édition Mc GRAW HILL,1977
- (3) -H.RENON,L.ASSILINEAUX,G.GOHEN,C.RAIMBAULT,  
 "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur  
 et liquide-liquide ",  
 édition technip, 1971
- (4) -J.VIDAL,  
 "Méthode appliquées aux raffinage et aux génie  
 chimique",T1 et T2,  
 édition technip , 1973
- (5) -B.KALITVENTZEFF,R.GOSSET,G.HEYEN,P.VANDENDAELE,  
 " Thermodynamique et banque de données pour l'industrie  
 chimique",  
 ED. ENSIC.CPIC , NANCY 1978
- (6) -K.GEORGETON,T.SOMMERFIELD,  
 "Estimating vapor-liquid equilibria with UNIFAC"  
 ED. GEORGIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 1983
- (7) -S.E CHITOUR,  
 "Corrélation sur les propriétés physique du pétrole  
 brut et des fractions pétrolières",  
 ED. OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRE,ALGER,1986
- (8) -J.GROCHWSKI,  
 " Distillation et rectification ",  
 ED .ECOLE NATIONAL POLYTECHNIQUE, 85-86
- (9) -M.BOUMAH RAT ,A.GOURDIN,  
 " Méthode numérique appliqué",  
 ED.technip , FRANCE, 83
- (10) -J.VIGNES,  
 " Algorithmes numérique ", T2  
 ED .technip , 1982
- (11) -A.STROHMEIR,  
 " Approche systématique illustré d'exemple FORTRAN 77",  
 ED .EYROLLS, PARIS, 1982
- (12) -C.DELANOY,  
 " Apprendre à programmer en FORTRAN",  
 ED.EYROLLS , troisieme édition, 1985
- (13) -S.LIPSCHUTZ,A.POE,  
 " Programation fortran",  
 ED.Mc GRAW HILL, 1985
- (14) -M.N SAHMOUNE,  
 " Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur  
 Etude du modèle NRTL", polycopié juin 1987  
 projet de fin d'étude,



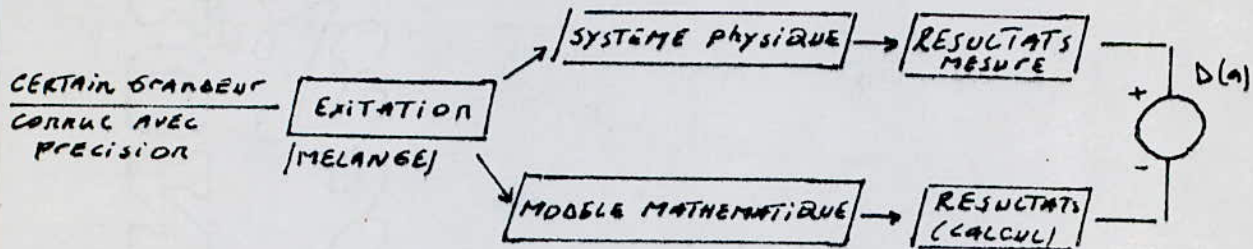
ANNEXE

ETUDE DE LA VALIDATION D'UN MODELE

1. GENERALITE:

Toutes les méthodes d'optimisation ont pour objectif: Minimiser une différence de comportement entre le système physique et sa représentation.

Ceci peut être schématisé:



La méthode d'optimisation consiste:

1. Choix des grandeurs expérimentales que l'on doit faire varier (c'est le plan d'expérience)
2. La définition mathématique d'une différence de comportement entre le système et son modèle, cette différence doit être une distance  $D(a)$  au sens mathématique du terme.
3. La recherche d'une méthode mathématique d'optimisation (ici minimisation) efficace et simple à mettre en œuvre.

Dans le cas qui nous intéresse la méthode est celle des moindres carrés.

si  $y^M = f(x, a)$  représente le modèle avec :

$x$  : vecteur des grandeurs mesurées.

$\bar{a}$  : vecteur des paramètres.

$M$  : nombre de paramètres du modèle.

la méthode des moindres carrés consiste à trouver les paramètres qui minimisent la quantité:

$$D(q_1, q_2, \dots, q_L) = D(\bar{a}) = \sum_i^M (y_i^o - y_i^m)^2 \quad (1)$$

$D(a)$  est minimale pour un vecteur  $\hat{a}$  tel que :

$$\frac{\partial D(a)}{\partial a} = 0 \quad (2)$$

La relation (2) génère un système d'équation à résoudre.

L'équation (1) correspond à un système d'équations

d'inconnues  $(k=1, \dots, L)$ ,  $a_k$  composantes du vecteur  $\underline{a}$

la résolution de l'équation (2) peut se faire de deux

façons différentes car deux cas de modèles peuvent se présenter :

- Le modèle  $y^M$  est linéaire par rapport aux paramètres  $a_k$  ( $k=1, \dots, L$ )
- Le modèle est non linéaire par rapport aux paramètres  $a_k$  ( $k=1, \dots, m$ )

## 2. CAS DU MODELE LINEAIRE PAR RAPPORT AUX PARAMETRES :

Le modèle  $y^M$  s'exprime en fonction du vecteur  $\underline{a}$  de composantes  $a_k$  ( $k=1, \dots, m$ ) par la relation suivante :

$$\underline{y}^M = \phi(\underline{x}) \underline{a} \quad (3)$$

où :  $\underline{y}^M$  : vecteur des grandeurs calculées à partir du modèle

$\underline{x}$  : vecteur des grandeurs mesurées avant l'excitation (voir schéma A)

$\underline{a}$  : vecteur des paramètres à estimer

L'équation (3) pourra s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} y_1^M \\ \vdots \\ y_N^M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi(\underline{x}_1) \\ \vdots \\ \phi(\underline{x}_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix}$$

et  $D(\underline{a})$  donnée par (1) s'écrira sous la forme :

$$D(\underline{a}) = [\underline{y}^0 - \phi \underline{a}] [\underline{y}^0 - \phi \underline{a}]^T$$

où :  $\underline{y}^0$  : vecteur des grandeurs mesurées après l'excitation.

L'estimateur  $\hat{\underline{a}}$  du vecteur solution du système (2) pourra s'écrire après transformation matricielle.

$$\hat{\underline{a}} = [\phi^T \cdot \phi]^{-1} \phi^T \underline{y}^0$$

## 3. PRECISION DANS L'ESTIMATION DES PARAMETRES DU MODELE LINEAIRE

Dans tout ce qui suivra, nous supposons :

- Les mesures effectuées sont d'égale précision ce qui veut dire en termes de probabilité que les erreurs sont des variables indépendantes, distribuées normalement centrées, et de même variance  $\sigma^2$ .

Dans ce cas nous pouvons trouver un intervalle de confiance pour le paramètre (estimation ponctuelle pour chaque paramètre).

Si l'on considère le  $j^{\text{ème}}$  élément diagonal  $U_{jj}$  de la matrice  $(\phi^T \cdot \phi)^{-1}$  la variance de l'estimation  $\hat{a}_j$  du paramètre  $a_j$  s'écrit :

$$E(\hat{a}_j^2) = S_{a_j}^2 = U_{jj} \sigma^2$$

avec :

$$S_{a_j} = \frac{D(a_j)}{N-M}$$

où :

$N$  : Nombre de mesures effectuées

$M$  : Nombre de paramètres.

Or les variables de la forme  $t = \frac{\hat{a}_j - a_j}{S_{a_j}}$  suivent une loi de student

à  $\nu = N - M$  degrés de liberté.

Donc on pourra écrire :

$$a_j = t_{\frac{\alpha}{2}} (N - M) S_{a_j} < a_j < \hat{a}_j + t_{\frac{\alpha}{2}} (N - M) S_{a_j}$$

où  $t_{\frac{\alpha}{2}}(N-M)$  est la variable  $t$  ayant la probabilité:

$(1-\alpha)$  d'être.

Nous pouvons faire une estimation d'un domaine de fiabilité pour le point défini par le vecteur  $\underline{a}$  et ceci en déterminant l'ellipsoïde de confiance dont l'équation est la suivante:

$$(\underline{a} - \hat{\underline{a}})^T \Phi^T \Phi (\underline{a} - \hat{\underline{a}}) = M S_y^2 F_{\alpha}(M, N-M)$$

l'ellipsoïde renferme le point défini par le vecteur  $\underline{a} - \hat{\underline{a}}$  avec une probabilité  $\alpha$ .

$F$  est la distribution de FISCHER SNEDECOR.

#### 4. CAS DE MODELLE NON LINEAIRE PAR RAPPORT AUX PARAMETRES:

Le même raisonnement que pour le modèle linéaire sauf que l'on devra remplacer  $(\Phi \Phi^T)$  du cas linéaire, par la matrice des dérivées secondes par rapport aux paramètres  $\frac{\partial^2 D(\underline{a})}{\partial a_i \partial a_j}$ .

Donc nécessite d'une méthode numérique pour le calcul de la dérivée seconde de la matrice  $D(\underline{a})$ .

La méthode d'optimisation des paramètres de NEWTON RAPHSON se fait en déterminant  $\frac{\partial^2 D(\underline{a})}{\partial a_i \partial a_j}$  ce qui permet d'avoir directement l'ellipsoïde de confiance, sinon nous sommes obligés de faire un supplémentaire c'est à dire notre se fera comme suit:

Méthode d'optimisation des moindres carrés de GAUSS NEWTON  $\frac{\partial D(\underline{a})}{\partial a_j}$  méthode pour le calcul  $\frac{\partial^2 D(\underline{a})}{\partial a_i \partial a_j}$  interval et ellipsoïde de confiance

#### 5. CONCLUSION

Quelque soit le modèle et la méthode d'optimisation utilisés, il est toujours bon de connaître de la façon la plus rigoureuse possible la précision avec laquelle les paramètres du modèle sont déterminés.

#### 6. REMARQUE :

Dans la page suivante un exemple de démarche informatique pour la modélisation avec test de validation de modèle. (A titre d'exemple nous avons pris le calcul des équilibres liquide liquide par le programme RBNRTL).

REF : J. BORDET,

« LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS ET L'ESTIMATION DES PARAMETRES D'UN MODELE »,

ED: CPTC, ENSIC, NANCY, 78

